

Diss. Leiden

1873: 17 ¹⁾

Diss. Leiden

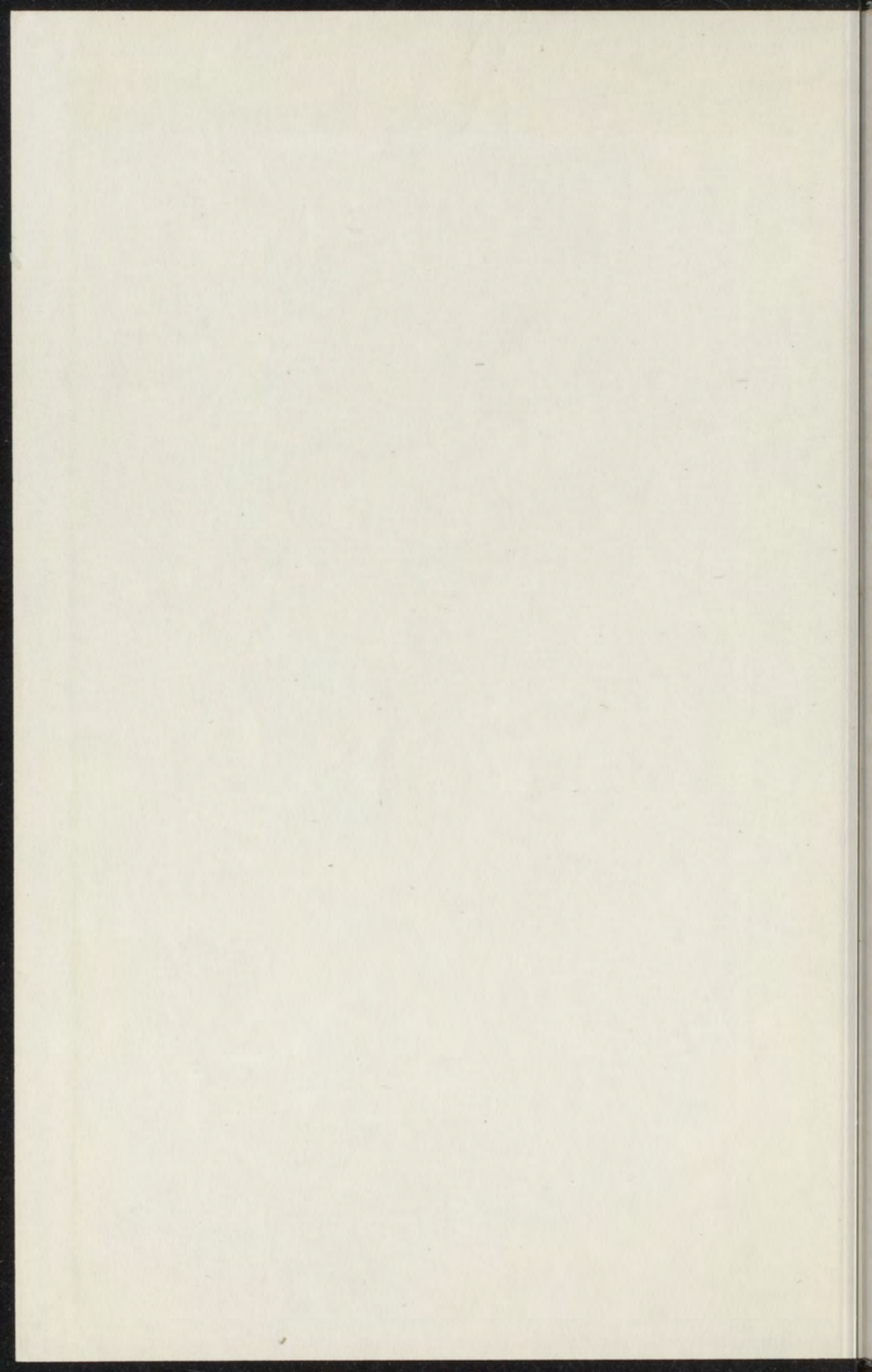
1873-17

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN



01212880





Diss. Leiden

1873-17

OVER

DE CONTINUITEIT VAN DEN GAS-
EN VLOEISTOFTOESTAND.

OVER
**DE CONTINUITEIT VAN DEN GAS- EN
VLOEISTOFTOESTAND.**

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^R. M. DE VRIES,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wijsbegeerte en Letteren,

OP ZATERDAG DEN 14^{den} JUNI 1873, DES NAMIDDAGS TE 3 UREN,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS,

GEBOREN TE LEIDEN.

LEIDEN,
A. W. SIJTHOFF.
1873.



VOORREDE.

De keuze van het onderwerp, dat mij de stof heeft geleverd voor dit proefschrift, is het gevolg van den wensch om een grootheid te kennen, die in de theorie der capillariteit, zooals die door LA PLACE ontwikkeld is, een zonderlinge rol speelt. Het is de grootheid, die den molekulairen druk voorstelt op de eenheid van oppervlakte bij een vloeistof, die door een plat vlak is begrensd. Of schoon zij op rechtmatige wijze te voorschijn treedt, ziet men ze altijd uit de eindvergelijkingen verdwijnen. Niet dat zij zoo klein is, dat zij ten opzichte van de andere grootheden, welke behouden blijven, kan verwaarloosd worden. Zij is integendeel millioenen malen grooter. Dit geregeld verdwijnen van die machtige grootheid moge aantoonen, dat zij in de theorie der capillariteit niet rechtstreeks noodzakelijk is, gelijk dan ook latere methoden, waarin zij niet meer optreedt, getoond hebben. Toch is het niet te ontkennen, dat voor een juiste kennis der verschillende vloeistoffen, men het bedrag van haar waarde noodzakelijk weten moet; zij toch is de maat voor de cohesie der stof.

Daar mij geen weg open schijnt om langs proefondervindelijken weg het bedrag dier constante te vinden, was het noodig om ze door theoretische beschouwingen te bepalen. Deze beschouwingen

hebben er mij toegebracht tusschen den gas- en den vloeistoestand continuïteit op te merken, waarvan het bestaan, zooals mij later bleek, reeds door anderen was vermoed.

De gewaarwordingen, die ik ondervind, nu ik geroepen ben dit proefschrift te verdedigen zijn van verschillenden aard. Heeft erkentelijkheid den boventoon jegens een Faculteit, aan welke ik mijn vorming heb te danken, en in het bijzonder jegens U, Hooggeleerde RIJKE, Hooggeachte Promotor! wiens onderwijs liefde voor de Physica in mij wist te wekken — met weemoed denk ik aan hen terug, die in de weinige jaren, welke sedert den tijd, dat ik het onderwijs aan deze Hoogeschool genoot, verlopen zijn, door den dood aan de wetenschap zijn ontrukkt, en aan wie ik ook zooveel te danken heb.

I N H O U D.



	Bladz.
HOOFDSTUK I.	
Algemeene beschouwing.....	4.
HOOFDSTUK II.	
Afleiding van den grondvorm der isothermische lijn.....	4.
HOOFDSTUK III.	
Analytische uitdrukking voor den molekulairen druk.....	16.
HOOFDSTUK IV.	
Over de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die een vloeistof bezit.....	33.
HOOFDSTUK V.	
Invloed van de samengesteldheid der molekulen.....	39.
HOOFDSTUK VI.	
Invloed van de uitgebreidheid van het molekuul.....	48.
HOOFDSTUK VII.	
Betrekking tusschen den molekulairen druk en het volume.....	54.
HOOFDSTUK VIII.	
Toepassingen der isothermische lijn.	
<i>a.</i> De spanningscoëfficiënt.....	57.
<i>b.</i> De samendrukking der gassen.....	66.
<i>c.</i> De uitzettingscoëfficiënt.....	70.
<i>d.</i> Proeven van ANDREWS.....	74.
<i>e.</i> Kritische temperatuur.....	79.

HOOFDSTUK IX.

	Bladz.
Waarde van K.....	94.

HOOFDSTUK X.

Moleculaire afmetingen.....	100.
-----------------------------	------

HOOFDSTUK XI.

Toepassing op de mechanische warmte-theorie.....	107.
--	------

HOOFDSTUK XII.

Spanning der verzadigde dampen.....	120.
-------------------------------------	------

EERSTE HOOFDSTUK.

Algemeene beschouwing.

§ 1. De voorstelling, waarbij de molekulen van een in molekulaire evenwicht verkeerend lichaam gedacht werden in rust te verkeerem, en waarbij het voortdurend blijven bestaan van de afstanden tusschen die molekulen toegeschreven werd aan een afstootende kracht, is algemeen verlaten geworden. Zij was dan ook niet bestand tegen de alles beheerschende kracht van de wet van het behoud van arbeidsvermogen. Want, ofschoon de mechanische theorie der warmte, zich vrij willende houden van alle mogelijke hypothesen, den eigenlijken aard der lichamen, waarop zij hare wetten toepast, in het onzekere laat, het is licht in te zien, dat het aannemen van een afstootende kracht tusschen de molekulen, vooral bij gassen, niet over een te brengen is met de hoofdbegrippen der wet van het behoud van arbeidsvermogen n. l. het begrip van arbeid, van potentieel en actueel arbeidsvermogen en van de equivalentie van arbeid en warmte.

§ 2. Wordt een stoffelijk punt door een ander aangetrokken met een kracht $= f(r)$, dan zal, zoo de afstand van r_0 op een grootere

r_1 gekomen is, een hoeveelheid arbeid verricht zijn $= \int_{r_0}^{r_1} f(r) dr$.

Wij zeggen, dat er dan een even groote positieve hoeveelheid potentieel arbeidsvermogen gewonnen is; terwijl de mechanica leert, dat er in dat geval een equivalente hoeveelheid levende kracht of actueel arbeidsvermogen is verloren gegaan. Omgekeerd, verwijdert zich

een punt onder den invloed eener afstootende kracht, dan gaat er een hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats verloren, maar komt een equivalente hoeveelheid arbeidsvermogen van beweging daarvoor in de plaats.

En eindelijk leert de natuurkunde, dat zoo verrichte arbeid niet geheel teruggevonden wordt in nieuw voortgebracht arbeidsvermogen van plaats en van beweging, zoo als bij niet volkomen onveranderlijke lichamen het geval kan zijn, het overige deel een equivalente hoeveelheid warmte zal voortbrengen.

§ 3. Onderzoeken wij nu, na het voorop stellen dezer beginselen, wat er met een gas geschiedt, als het zijn volume verandert, dan zal blijken, dat het aannemen van *afstootende* krachten tusschen de moleculen daarmede in strijd is. Zoo leert het onderzoek, bijv. bij de proeven van JOULE en THOMSON, dat de permanente gassen, als zij zich uitzetten zonder uitwendigen druk te overwinnen, geen verhooging, maar wel eenige verlaging van temperatuur ondergaan. Bestonden er *afstootende* krachten, dan zou na de vergrooting der door het gas ingenomen ruimte, de hoeveelheid potentieel arbeidsvermogen vermindert zijn en moest dus het gas verwarmd zijn geworden. Evenzoo zou er bij samendrukking van een gas zoodanig, dat de uitwendige druk voortdurend gelijk is aan de spankracht van het gas, een hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats voortgebracht worden, ingeval die spankracht bestond in een afstooting, en de mechanische theorie der warmte zou dus niet, zooals zij wel doet, mogen stellen, dat er een hoeveelheid warmte voortgebracht wordt, die equivalent is met den uitwendigen arbeid. De spankracht der gassen zal dus in iets anders dan in een afstooting moeten gezocht worden.

§ 4. Bestaat er geen afstootende kracht tusschen de deeltjes van een gas, dan zal niemand het waarschijnlijk achten, dat die wel noodig zou zijn om den vloeibaren of vasten aggregaats-toestand te verklaren. Dat in die toestanden evenmin een afstootende kracht bestaat, kan gemakkelijk rechtstreeks aangetoond worden. Immers de proef leert, dat ook bij de vloeistoffen en de vaste lichamen, die door verwarming uitzetten, samendrukking warmte teweegbrengt, meer dan met den uitwendigen arbeid overeenkomt. Indien nu werkelijk de stofdeeltjes behalve elkander aan te trekken, bovendien elkander afstooten en de uitwendige drukking dienen moet om de overmaat van afstooting boven de aantrekking te overwinnen, dan zou de verrichte arbeid weder geheel of gedeeltelijk teruggevonden

worden in de vermeerdering van potentieel arbeidsvermogen, en is het ontstaan van meerdere warmte dan met den uitwendigen arbeid overeenstemt, niet te verklaren.

§ 5. Men is dus genoodzaakt om een andere oorzaak te zoeken, ter verklaring van het verschijnsel, dat elkander aantrekkende deeltjes, ofschoon slechts door ledige ruimte gescheiden, niet samenvallen. En geen andere oorzaak kan gevonden worden dan in de *beweging* dier molekulen. Deze moet van zoodanigen aard zijn, dat zij het kleiner worden van het volume belet en zich dus aan ons als afstootende kracht voordoet. Omtrent den aard dier beweging zijn, voor de verschillende aggregaatstoestanden, voorstellingen gegeven, die in meerdere of mindere mate uitgewerkt zijn. Vooral voor zoodaanaamde gassen kunnen wij, voornamelijk door de onderzoekingen van CLAUDIUS en MAXWELL, de theorie der warmtebeweging ver gevorderd rekenen. Alvorens evenwel omtrent den aard dier beweging in de verschillende aggregaatstoestanden in bijzonderheden te treden, zullen wij in een, door CLAUDIUS in 1870 gegeven theorema¹⁾, het verband vinden tusschen de hoeveelheid levende kracht dier beweging en de molekulaire aantrekking. CLAUDIUS heeft deze formule gegeven, om langs beginselen, alleen aan de Mechanica ontleend, de tweede wet van de mechanische theorie der warmte te bewijzen. Hier zal de formule voor bovengenoemd doel gebezigd worden.

¹⁾ Pogg. Ann. CXLI pag. 124.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Afleiding van den grondvorm der isothermische lijn.

§ 6. Denken wij ons een aantal stoffelijke punten, die te samen een onveranderlijk deel der ruimte vullen. Wij kunnen ze voorloopig in beweging onderstellen. De uitkomst onzer voorgenomen berekening zal ons een maat voor die beweging doen vinden, of ons anders leeren, zoo die gelijk nul mocht uitvallen, dat de punten in rust zijn. Omtrent den aard hunner beweging zullen wij alleen onderstellen, dat zij, zooals CLAUSIUS ze noemt, een stationaire is; dat wil zeggen: de afstanden, waarop zij zich van een willekenrig gekozen punt bevinden, mogen veranderen, maar slechts binnen zeer enge grenzen; of ingeval de vergrooting dier afstanden een merkbare waarde verkrijgen zou, dan moet de verplaatsing zoodanig zijn, dat de deeltjes kunnen beschouwd worden onderling hunne plaatsen te hebben geruild. Een onderstelling, die bij de stofdeeltjes van een in evenwicht verkeerend lichaam vervuld is. Stellen wij nu de componenten der krachten, die op een gegeven oogenblik op de stoffelijke punten werken door X , Y en Z voor; en de coördinaten dier punten door x , y en z , dan komt het er op aan de waarde van $\sum Xx$, $\sum Yy$ en $\sum Zz$ te vinden.

Daar voor elk deeltje $m \frac{d^2 x}{dt^2} = X$ is, komt het zoeken van $\sum Xx$ neder op het zoeken van $\sum m x \frac{d^2 x}{dt^2}$. Daartoe differentieeren we de

uitdrukking $x \frac{dx}{dt}$ naar t . Dan vinden we

$$\frac{d \left(x \frac{dx}{dt} \right)}{dt} = x \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \dots \dots \dots (1)$$

En zoo we in aanmerking nemen dat $x \frac{dx}{dt}$ gelijk is aan $\frac{d \frac{x^2}{2}}{dt}$,

kunnen we (1) ook aldus schrijven

$$\Sigma m \frac{d^2 \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt^2} = \Sigma m x \frac{d^2 x}{dt^2} + \Sigma m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

of

$$\Sigma X x = \Sigma m \frac{d^2 \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt^2} - \Sigma m V x^2 \dots \dots \dots (2)$$

In het geval, dat de massa van alle stoffelijke punten even groot blijft, kan m onder het differentiaalteecken gebracht worden; en volgens het begrip van de onderstelde stationaire beweging kan $m \frac{x^2}{2}$ als constant gedacht worden, zoo men voor de beide andere termen van (2) hun middenwaarde in een korteren of langeren

tijd neemt, zoodat $\Sigma \frac{d^2 m \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt^2} = 0$ is. Betrof het n. l. periodieke bewegingen allen van denzelfden schommelingsduur, dan zou men (2) naar t kunnen integreeren en werd (2), zoo τ dien schommelingstijd voorstelde, voor elk deeltje

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau X x dt = \frac{m}{\tau} \left[\left(\frac{d \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt} \right)_\tau - \left(\frac{d \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt} \right)_0 \right] - \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt.$$

Maar daar $\left(\frac{d \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt} \right)_\tau = \left(\frac{d \left(\frac{x^2}{2} \right)}{dt} \right)_0$ is, vallen die termen

weg, terwijl de twee overblijvende termen de middenwaarden van Xx en V_x^2 voorstellen.

Zoo de bewegingen niet periodiek zijn, dan is het verschil van $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_\tau$ en $\left(\frac{d\left(\frac{x^2}{2}\right)}{dt}\right)_0$ niet gelijk nul. Maar vol-

gens het begrip van stationaire beweging kan $\left(\frac{m x^2}{2}\right)$ slechts zeer weinig veranderen. Daarentegen kunnen we τ , waardoor het verschil moet gedeeld worden, steeds laten toenemen. Dit verschil kan niet voortdurend toenemen, waaruit we besluiten dat τ zoo kan gekozen worden, dat ook dan de vergelijking geldt: de middenwaarde van $-\Sigma Xx$ gelijk aan de middenwaarde van $\Sigma m V_x^2$.

Hebben niet al de deeltjes dezelfde massa, maar moet het lichaam als een mengsel of chemische verbinding beschouwd worden, dan geldt voor elk der soorten van deeltjes onder dezelfde voorwaarden een zelfde vergelijking. En dus in al de opgenoemde gevallen heeft men

$$-\Sigma Xx = \Sigma m V_x^2 \dots\dots\dots (3)$$

Wij hebben evenzoo de vergelijkingen

$$-\Sigma Yy = \Sigma m V_y^2 \dots\dots\dots (4)$$

en

$$-\Sigma Zz = \Sigma m V_z^2 \dots\dots\dots (5)$$

En

$$V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2$$

stellende, vindt men door sommatie van (3), (4) en (5)

$$\Sigma \frac{m}{2} V^2 = -\frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz) \dots\dots (6)$$

In geval er alleen aantrekkende krachten tusschen de deeltjes van het lichaam heerschen, of er bovendien een naar binnen gerichte uitwendige druk noodig is om het evenwicht in stand te houden, is het licht aan te toonen, dat het tweede lid van (6) steeds een positieve waarde zal opleveren, en nimmer nul kan zijn. Uit andere vormen, waaronder dit tweede lid straks zal voorgesteld worden, zal dit bovendien van zelve blijken.

De stofdeeltjes zijn dus in beweging, en tegelijk kennen wij een

uitdrukking voor de hoeveelheid levende kracht dier beweging. Bij gassen, in zeer verdundē toestand, en waarbij wij voorloopig de onderlinge aantrekking verwaarloozen zullen, leert ons de ondervinding, dat steeds uitwendige krachten noodig zijn om het evenwicht te doen voortduren. Daar stellen X , Y en Z de componenten voor van de krachten, die langs het oppervlak werken en als het ware de rol der ontbrekende aantrekkende krachten moeten overnemen.

§ 7. Voor wij uit deze vergelijking (6) eenige besluiten trekken, zullen wij door herleiding eenige andere vormen zoeken, waaronder de uitdrukking

$$\Sigma (X x + Y y + Z z)$$

voorgesteld kan worden.

Stellen wij de kracht, die op een deeltje werkt door R voor; de hoeken die de richting der kracht met de assen maakt door α , β en γ . Noemen wij den afstand van het stoffelijk punt, waarop die kracht werkt, tot aan den oorsprong r , en de hoeken, welke die afstand met de assen maakt, α_1 , β_1 en γ_1 ; dan kan

$$\Sigma (X x + Y y + Z z)$$

voorgesteld worden door

$$\Sigma R r (\cos. \alpha_1 \cos. \alpha + \cos. \beta \cos. \beta_1 + \cos. \gamma \cos. \gamma_1)$$

of

$$- \Sigma R r \cos. (R, r) = \Sigma m V^2 \dots \dots \dots (7)$$

De kracht, die een stoffelijk punt a op een ander b uitoefent, is gelijk maar tegengesteld aan die, welke b op a uitoefent. Laat die kracht aantrekkend zijn en door f worden voorgesteld. De som van de twee termen, die door de kracht, die tusschen a en b werkt, geleverd worden, kan op de volgende wijze onder een zeer eenvoudige gedaante worden voorgesteld. Voor het punt a is de, door de aantrekking van b , geleverde term $f r \cos. (f, r)$, en voor b levert die kracht de waarde $-f r_1 \cos. (f, r_1)$. Maar $r \cos. (f, r)$ stelt de projectie voor van r op de lijn ab , en $r_1 \cos. (f, r_1)$ die van r_1 op die lijn. Het verschil dezer projecties is de lijn ab zelve. De som der twee genoemde termen is dus als de afstand der beide punten door q wordt voorgesteld, gelijk aan $f \times q$. Op deze wijze wordt dus de vergelijking (6) herleid tot de gedaante

$$\Sigma \frac{m}{2} V^2 = \frac{1}{2} \Sigma f q - \frac{1}{2} \Sigma R r \cos. (R, r) \dots \dots \dots (8)$$

In deze vergelijking heeft $\Sigma f \varrho$ betrekking op al de molekulaire krachten, mits een kracht, die tusschen twee molekulen werkt, nu slechts eens in rekening wordt gebracht. Daarentegen heeft de laatste term alleen betrekking op de uitwendige krachten.

Tot de vergelijking (8) kan ook uit (6) besloten worden, zonder eerst tot (7) over te gaan op de volgende wijze

De term Xx wordt voor die enkele kracht die door b op a wordt uitgeoefend, voor het punt $a = f x \frac{x_1 - x}{\varrho}$; voor het punt b wordt zij gelijk aan $-f x_1 \frac{x_1 - x}{\varrho}$. De som dezer termen is gelijk aan $-f \frac{(x_1 - x)^2}{\varrho}$. Zoo leveren de twee overeenkomstige termen Yy de waarde $-f \frac{(y_1 - y)^2}{\varrho}$. En de 2 termen Zz de waarde $-f \frac{(z_1 - z)^2}{\varrho}$. Voor de kracht, die tusschen a en b werkt, wordt dus $Xx + Yy + Zz = -f \varrho$.

Om de termen, die betrekking hebben op de uitwendige krachten te herleiden, zullen we het geval onderstellen, dat de druk over het geheele oppervlak gelijkelijk verdeeld is en loodrecht op het oppervlak werkt. We zullen dus afzien van de zwaartekracht. Hierbij zullen we gebruik maken van een gevolg van de stelling van GREEN, die in de leer der potentialen van electricische massa's een uitgebreide toepassing vindt. Het gevolg dezer stelling, dat wij voor onze herleiding noodig hebben, komt gewoonlijk onder dezen vorm voor:

$$\int \Delta^2 V dk = \int \frac{dV}{dn} ds \dots \dots \dots (A)$$

Hierin stelt V een functie van x , y en z voor, dk een lichamenlijk element; terwijl de integratie over al de punten eener aangewezen ruimte moet uitgestrekt worden. $\frac{dV}{dn}$ in het tweede lid stelt voor de zoogenaamde differentiatie van V naar den normaal op het oppervlak en ds een element van dit oppervlak, terwijl de integratie in het tweede lid over de geheele oppervlakte der aangewezen ruimte moet uitgestrekt worden.

De integraal, waarvan de waarde moet gezocht worden, is als N

de grootte van de normale druk op de eenheid van oppervlak voorstelt

$$\int N r \cos. (N, r) d s$$

of

$$\frac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{d r} d s \cos. (N, r)$$

Maar

$$\begin{aligned} \frac{d(r^2)}{d n} &= \frac{d(r^2)}{d x} \frac{d x}{d n} + \frac{d(r^2)}{d y} \frac{d y}{d n} + \frac{d(r^2)}{d z} \frac{d z}{d n} = \\ &= 2 \{ x \cos. (N, X) + y \cos. (N, Y) + z \cos. (N, Z) \} = \\ &= 2 r \cos. (N, r) = \frac{d(r^2)}{d r} \cos. (N, r) \end{aligned}$$

Substitueert men deze waarde van $\frac{d(r^2)}{d r} \cos. (N, r)$ in de te zoeken integraal, dan neemt zij dezen vorm aan:

$$\frac{1}{2} N \int \frac{d(r^2)}{d n} d s$$

Maar volgens de vergelijking (A) is dit gelijk aan

$$\frac{1}{2} N \int \Delta^2 (r^2) d k = 3 N v$$

ingeval wij het volume door v voorstellen ¹⁾.

De vergelijking (8) wordt nu aldus geschreven, ingeval van een gelijken normalen druk:

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} \Sigma f e + \frac{3}{2} N v (9) \quad \times$$

De herleiding van

$$\int N r \cos. (N, r) d s$$

¹⁾ Zie Einleitung in die Electrostatik enz. van AUG. BEER, bl. 15. Ik laat deze herleiding voorafgaan aan de volgende, niet omdat zij eenvoudiger is, maar alleen omdat ik geloof, dat het mogelijk is vele van de stellingen omtrent de potentialen in de leer der gravitatie en electriciteit toe te passen op de moleculaire krachten. Ik meen dus niet verkeerd te doen met de aandacht daarop te vestigen.

tot den vorm $3 N v$ geschiedt eenvoudiger aldus. Het element $r \cos. (N, r) ds$ van dezen integraal stelt 3 maal het volume van een pyramide voor, en wel van een pyramide die den oorsprong tot top en ds tot basis heeft, daar $r \cos. (N, r)$ de hoogte van die pyramide voorstelt. Sommeeren wij dit over de geheele oppervlakte, als negatief in rekening brengende die elementaire pyramiden, waarbij $\cos. (N, r)$ negatief is, verkrijgen wij dus juist $3 N$ maal het volume van het lichaam.

§ 8. Stellen wij ons nu als eerste benadering een gas voor als bestaande uit stoffelijke punten, die geen aantrekking op elkander uitoefenen, dan vervalt uit (9) de term $\frac{1}{2} \Sigma f \varrho$, en wij verkrijgen de vergelijking, die CLAUDIUS het eerst gevonden heeft

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} N v \dots \dots \dots (10)$$

Zoo V_1^2 de middenwaarde voorstelt van de quadraten der snelheid, wordt (10)

$$\frac{1}{2} M V_1^2 = \frac{3}{2} N v,$$

of daar $M = \frac{v \delta}{g}$, als δ de densiteit en g de intensiteit der zwaartekracht voorstelt, kan (10) ook aldus geschreven worden

$$V_1^2 = 3 N \frac{g}{\delta} = 3 N \frac{g}{\delta_0} (1 + \alpha t) \dots \dots (11)$$

In (11) stelt N het aantal kilogrammen voor, dat de drukking per \square meter bedraagt, en δ het aantal kilogrammen, dat 1 kub. meter weegt; terwijl g en V_1 in meters uitgedrukt zijn.

§ 9. Het omgekeerde van wat wij hierboven onderstelden, kan als eerste benadering bij vloeistoffen gesteld worden. Bij die kunnen wij den uitwendigen druk wegdenken; maar de molekulare krachten mogen daar in geenen deele verwaarloosd worden, en moeten daar bestand zijn tegen den invloed der warmtebeweging, waardoor de stofdeelen zich anders voortdurend van elkander verwijderen zouden.

Wij kunnen als bewezen aannemen, dat de molekulare kracht zich slechts tot op zeer geringe afstanden doet gevoelen, of dat zij bij vermeerdering van den afstand der stofdeeltjes zoo snel afneemt, dat zij op meetbare afstanden onmerkbaar wordt. Onderzoekingen omtrent den afstand, tot waarop zich die werking nog doet gevoe-

len, hebben wel is waar nog geen overeenstemmende uitkomsten gegeven; maar daarin komen ze overeen, dat zij dien afstand als zeer gering doen kennen. Trouwens de algemeen aangenomen onderstelling, dat bij gassen die aantrekking nagenoeg geheel ontbreekt, is een uitdrukking voor het zeer klein zijn van dien afstand.

Ten tweede kunnen wij ook als door de uitkomst volkomen gerechtvaardigd beschouwen de onderstelling, dat bij een zelfde vloeistof, die in evenwicht van temperatuur verkeert, door de geheele massa heen dezelfde dichtheid heerscht. Al besloten wij tot de mogelijkheid, dat die dichtheid in een dunne laag langs de oppervlakte een andere is, dan midden in de vloeistof, zoo leert ons het onderzoek, dat de dikte dier laag te gering is, dan dat zij tot nu toe experimenteel is kunnen bepaald worden.

Beschouwen wij nu de deeltjes van een vloeistof, evenals wij tot nu toe bij gassen gedaan hebben, als stoffelijke punten, dan kunnen wij ook voor vloeistoffen de vergelijking (6) onder een vorm brengen, die met dien van vergelijking (10) voor gassen een volmaakte overeenstemming vertoont.

Daar wij geen uitwendigen druk onderstellen, hebben de krachten X, Y en Z slechts betrekking op de krachten, die op de stoffelijke punten door de anderen die aanwezig zijn, worden uitgeoefend. Uit onze eerste opmerking, — omtrent den geringen afstand der molekulare werking — volgt, dat wij voor elk der stoffelijke punten slechts als aanwezig behoeven aan te nemen, die deeltjes, die zich om dit punt heen bevinden, binnen een bol die dit punt tot middelpunt heeft en tot straal een lijntje van zeer geringe afmetingen. Die kleine bol wordt gewoonlijk de sfeer van attractie voor het beschouwde punt genoemd, en vandaar voor den afstand tot waarop de molekulare werking zich doet gevoelen, de naam van straal van de sfeer van attractie. Maar volgens onze tweede opmerking, dat de dichtheid door de geheele massa heen dezelfde is, volgt dan ook, dat elk punt der vloeistof, waar om heen we zulk een bol met vloeistof geheel gevuld kunnen teekenen, in evenwicht is. Dit beteekent niet, dat het in evenwicht is onder den invloed der attractie en der warmtebeweging te samen, zooals dit voor de massa in haar geheel waar is, maar onder den invloed der attractie alleen. Met andere woorden de krachten X, Y en Z zijn voor al de opgenoemde punten gemiddeld gelijk nul. Dus zal ook voor al die punten de uitdrukking $\Sigma (X x + Y y + Z z)$ gelijk nul

zijn. De punten binnen in de vloeistof verkeeren dus in omstandigheden, welke met die, waarin de deeltjes van een gas verkeeren, de grootste overeenstemming vertoonen. Op de deeltjes van een gas is geen kracht aanwezig, op die binnen in de vloeistof zijn er krachten, die elkander opheffen. In beide gevallen zal dus de beweging ongestoord doorgaan, zoolang geen ander bewegend deeltje ze door botsing verhindert of wijzigt.

De deeltjes, voor welke de krachten gelijk nul kunnen gesteld worden, maken wel verreweg het grootste gedeelte der massa uit, er blijven echter nog deeltjes over, waarop de moleculaire krachten niet door andere geheel opgeheven worden. Deze laatsten liggen langs de oppervlakte en vormen, wat de ruimte aangaat, die ze innemen, een dun vlies, ter dikte van den straal van de sfeer van attractie. Die deeltjes worden naar binnen getrokken. Want teekenen wij weder om een zoodanig deeltje den bol ter grootte van de sfeer van attractie, dan valt een gedeelte van dien bol buiten de vloeistof. In dat gedeelte ontbreekt dus vloeistof, die noodig zou geweest zijn om het punt in evenwicht te houden. Nu die massa niet voorhanden is blijft er dus een kracht naar binnen over, even groot als de aantrekking, die het punt van de ontbrekende massa ondervinden zou. Wij zullen later enkele vormen aangeven, waaronder die kracht kan voorgesteld worden, en nagaan hoe de kracht, die op een element der oppervlakte werkt, een lichte verandering ondergaat, als de vorm van het oppervlak gewijzigd wordt. Voor het oogenblik zij het genoeg de richting der kracht te zoeken, terwijl we om tot de standvastigheid dier kracht op de verschillende punten van het oppervlak te kunnen besluiten, dat oppervlak bolvormig onderstellen, — de eenige vorm dan ook, waaronder een vloeistof, als zij onttrokken is aan den invloed van uitwendige krachten, in evenwicht zijn kan. De richting dezer kracht besluiten wij loodrecht te zijn op het oppervlak, wat de vorm van dit oppervlak ook zij, als gevolg van de eigenschap, die de deeltjes van een vloeistof vertoonen, dat zij n. l. volkomen bewegelijk zijn. Ofschoon niet alle vloeistoffen deze eigenschap in gelijke mate bezitten, en sommige reeds overgangen beginnen te vertoonen tot den vasten aggregaatstoestand, waarbij die eigenschap geheel ontbreekt, nemen wij deze eigenschap als volkomen aan en zullen wij de vloeistoffen, waarbij afwijking in dit opzicht voorkomen als niet volkomen vloeistoffen betitelen.

Wij komen dus nu tot het besluit, dat langs de oppervlakte

eener vloeistof naar binnengerichte krachten werkzaam zijn, loodrecht op het oppervlak. De aangrijpingspunten dier krachten vallen wel is waar niet allen juist in het oppervlak, maar de verplaatsing dier krachten tot in het oppervlak zal wegens de geringe dikte der beschouwde laag ook slechts een geringe fout doen ontstaan. En zoo zijn wij bij vloeistoffen tot een gelijk geval gekomen, als wij bij volkomen gassen te beschouwen hadden. Er werken n. l. binnen in de massa geen krachten en alleen loodrecht op de oppervlakte. Zij de grootte dier normale kracht op de \square meter = N , dan verkrijgen wij ook in dit geval

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} N v. \dots \dots \dots (12)$$

Zoo wij de krachten niet allen in het oppervlak verplaatst hadden, zouden wij een reeks van normale krachten te beschouwen hebben, door de oppervlaktelaag in een reeks van evenwijdige lagen te verdeelen. Noemen wij de krachten, die in de verschillende lagen werken N_1, N_2 enz. en de volumina, welke deze lagen als oppervlak insluiten v_1, v_2 enz., dan verkrijgen wij de vergelijking

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} \Sigma N_n v_n$$

Noemen wij de som van N_1, N_2 enz. N , v het totale volume der vloeistofmassa en v_1 dat deel van het volume dat begrepen is binnen de oppervlaktelaag, dan hebben wij

$$\frac{3}{2} N v > \Sigma \frac{1}{2} m V^2 > \frac{3}{2} N v_1$$

In al die gevallen, waarin v en v_1 niet merkbaar verschillen kunnen we dus tot (12) besluiten.

§ 10. Als tusschentoestand tusschen vloeistoffen, waarbij wij geen uitwendigen druk aannamen, en de gassen, waarbij wij geen moleculaire krachten onderstelden, hebben wij den toestand, waarbij beiden aanwezig zijn. Een toestand die, zooals wij later zien zullen, eigenlijk de eenige is die voorkomt. Wij nemen dus wel moleculaire aantrekking aan; maar de ervaring leert ons, dat deze alleen niet voldoende is om aan de warmtebeweging weerstand te bieden. Uitwendig gelijkt deze toestand (bijv. dien der zeer verdichte gassen of dampen) meer op dien der zoogenaamde volkomen gassen dan op dien der vloeistoffen, daar er wanden noodig zijn om de stof binnen de haar aangewezen ruimte te doen blijven.

In dezen aggregaatstoestand heeft dus

$$- \Sigma (X x + Y y + Z z)$$

zoowel betrekking op inwendige als uitwendige krachten. Zoeken wij de waarde dezer uitdrukking eerst voor zoover de uitwendige krachten betreft, dan vinden wij even als bij gassen voor de som der termen van den uitwendigen druk $\frac{3}{2} N v$. Maar ook voor de molekulare krachten moet de som der bovenstaande producten een uitkomst van gelijken vorm opleveren. Immers ook bij dampen zal elk deeltje binnen in de massa in evenwicht zijn, en zal, zoo wij die deeltjes als stoffelijke punten beschouwen mogen, de som der termen van de op die deeltjes werkende krachten verdwijnen. Ook bij dampen blijven dus evenals bij vloeistoffen alleen als werkzame krachten over, die, welke werken op de deeltjes in de buitenste laag. Zonder bedenken zullen wij die in dit geval als krachten op het oppervlak werkende, in rekening mogen brengen. Zij zullen dus als het ware als vermeerdering van den uitwendigen druk mogen beschouwd worden. Deze molekulare druk, die zich in dit geval bij den uitwendigen druk voegt, is zeker veel kleiner dan bij vloeistoffen, daar de dichtheid der dampen zooveel malen geringer is, dan die der vloeistoffen. Binnen een bepaald gedeelte van de sfeer van attractie, bevindt zich dus veel minder stof, en daar bij de molekulare krachten ook de aantrekking wel evenredig aan de massa zijn zal, blijft op elk deeltje van de oppervlaktelaag, slechts een geringe kracht over, die naar binnen gericht is. Stellen wij dien molekularen druk op den \square meter door N_1 voor, dan wordt (6) voor dampen

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v \dots \dots \dots (13)$$

In vergelijking (13) ligt dus de stelling opgesloten, dat voor de stof in dien toestand het product van uitwendigen druk en volume kleiner is, dan zou gevonden worden in de onderstelling dat zij een volkomen gas is. Om een constant product te vinden, moeten we niet N met v vermenigvuldigen, maar $N + N_1$. Het verschil $N_1 v$ van het ware product van drukking en volume en het door de proef geleverde product kan ons eenigsints over de grootte der molekulare kracht doen oordeelen. Bleef dat verschil standvastig, dan zouden we daarnit besluiten mogen, dat ook de molekulare druk bij standvastige temperatuur omgekeerd evenredig was aan het vo-

lume. Wij hebben evenwel geen reden à priori dit besluit te nemen. Zoo als wij later zien zullen, is het veeleer te wachten, dat die druk evenredig is aan de tweede macht der dichtheid. In dat geval zal $N_1 v$ met het kleiner worden van het volume toenemen; een uitkomst, die geheel in overeenstemming is met de stelling, dat bij niet volkomen gassen het product van drukking en volume bij verhoogde drukking afneemt.

Is een vloeistof onderworpen aan een uitwendigen druk, die zooals wij weten loodrecht op de oppervlakte en, mits wij de vloeistof aan de zwaartekracht onttrokken denken, overal gelijk sterk moet zijn, dan wordt (6), even als dit bij dampen plaats had, tot den vorm

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v$$

teruggebracht. Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden, dat de betrekking tusschen N en N_1 in dit geval een geheel andere is dan bij dampen. Bij vloeistoffen is N_1 (de molekulare druk) onvergelykelyk veel grooter dan N gewoonlyk wezen kan. De geringe samendrukking van vloeistoffen voor de vermeerdering van uitwendigen druk gelijk aan een atmosfeer, kan ons dus geen verwondering baren. De betrekkelijke vermeerdering in druk, die de vloeistofmassa daardoor ondervindt, is van zoo geringe beteekenis, dat men vroeger zelfs meenen kon, dat vloeistoffen niet samendrukbaar zijn.

§ 11. Vergelyking (13) geeft een betrekking tusschen v en N . Nemen wij v als abscis en N als ordinaat, dan verkrijgen wij, de temperatuur en dus V standvastig stellende, een kromme lijn, die onder den naam van isothermische lijn bekend staat. Deze betrekking geldt evenwel slechts onveranderd, als wij de molekulen als punten aannemen. Daar dit in strijd is met de werkelijkheid, zal (13), vóór wij ze op de werkelijk voorkomende stoffen zullen kunnen toepassen, een verbetering behoeven, die wij later zullen leeren vinden. Daarenboven moet N_1 in functie van v gevonden worden. Vergelyking (13) kan dus als de grondvorm der isothermische lijn worden beschouwd.

DERDE HOOFDSTUK.

Analytische uitdrukking voor den molekulairen druk.

§ 12. Gaan wij nu over tot het zoeken eener analytische uitdrukking voor de grootte der moleculaire drukking bij een groep van deeltjes, die krachten op elkander uitoefenen, welke op merkbare afstanden nul zijn.

Om tot een der vormen voor die kracht te geraken, zullen wij den gang van LA PLACE in zijn *Mécanique Céleste* volgen. ¹⁾

Vooreerst trachten we te bepalen de aantrekking van een bol op een oneindig dun zuiltje, loodrecht staande op zijn oppervlak en buiten den bol gelegen.

Zij (fig. 1) M het middelpunt van den gegeven bol en P een der punten, die tot het vloeistofzuiltje behooren, en laat $MP = r$ gesteld worden. Denken wij nu om M een dunne bolvormige schaal gelegen tusschen stralen gelijk u en $u + du$. Een element Q dezer schaal zal tot inhoud hebben

$$u^2 du \sin. \vartheta d\vartheta d\omega$$

als ϑ voorstelt den hoek, welchen de voorstraal MQ met MP, en ω den hoek, welchen het vlak door MP en MQ gaande met een vast vlak maakt. Noemen wij f den afstand van Q tot P, dan is

$$f^2 = r^2 + u^2 - 2ur \cos. \vartheta$$

Stelt $\varphi(f)$, de grootte der kracht voor, welke het deeltje in P aanwezig van de eenheid van massa, die zich in Q bevindt, ondergaat,

¹⁾ *Méc. Céleste*. Tome IV, p. 599.

dan stelt $D u^2 d u \sin. \vartheta d \vartheta d \omega \varphi(f) \cos. (f, r)$ de kracht voor door het element Q volgens de lijn, die P met het middelpunt verbindt, op P uitgeoefend, als D de densiteit voorstelt van den bol.

Stelt $\varphi(f)$ den vorm der kracht voor, dan is $\int \varphi(f) d f$ de verrichte arbeid en zoo we die integraal tusschen de grenzen ∞ en f nemen, zal zij den vorm aannemen $c - \pi(f)$. Hierin stelt c voor de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die P bezitten zou, als het op oneindigen afstand verwijderd was van de eenheid van massa in Q voorhanden. $\pi(f)$ stelt het verloren gegaan arbeidsvermogen van plaats voor door de nadering tot op den afstand f , zoodat $c - \pi(f)$ de hoeveelheid arbeidsvermogen aangeeft, die nu nog voor P als voorhanden beschouwd kan worden door de kracht, die de eenheid van massa in Q er op uitoefent.

Als f een merkbare waarde heeft is $c - \pi(f)$ even groot, als of die afstand oneindig was, en dus $\pi(f)$ gelijk nul.

$D u^2 d u \sin. \vartheta d \vartheta d \omega \{c - \pi(f)\}$ stelt dus het arbeidsvermogen van plaats voor, dat P bezit door de aanwezigheid van Q. Dit gedifferentieerd volgens r moet de grootte der kracht volgens die richting opleveren, waarvan men zich ook, lettende op de gelijkheid van $\cos. (f, r)$ en $\frac{d f}{d r}$, overtuigen kan.

Integreeren wij nu ten opzichte van ω , dan stelt de uitkomst het arbeidsvermogen van P voor, aan de aanwezigheid van een ring te wijten, die door Q gaat en loodrecht op de lijn MP staat. De grenzen zijn in dit geval $\omega = 0$ en $\omega = 2\pi$. Deze integraal heeft den vorm

$$2\pi D u^2 d u \sin. \vartheta d \vartheta \{c - \pi(f)\}$$

Deze uitdrukking moet nu ten opzichte van ϑ geïntegreerd worden. De eerste term levert dan tusschen de grenzen $\vartheta = 0$ en $\vartheta = \pi$, de waarde $4c\pi D u^2 d u$. De tweede term kan door de opmerking dat $\sin. \vartheta d \vartheta$ gelijk is aan $\frac{f \cdot d f}{r u}$, gelijk uit de differentiatie van $f^2 = r^2 + u^2 - 2ur \cos. \vartheta$ blijkt, tot den vorm

$$- 2\pi D \frac{u^2 d u}{u r} \int f \cdot d f \pi(f)$$

gebracht worden. De grenzen van f zijn dan voor $\vartheta = 0$, $f = r - u$; en voor $\vartheta = 180^\circ$, $f = r + u$. Zij $f - f d f \cdot \pi(f) = \psi(f)$, dan moet $\psi(f)$ de eigenschap hebben om bij merkbare waarde van f gelijk

nul te worden; en de integraal, die de hoeveelheid nog voorhanden arbeidsvermogen van plaats aangeeft, die P onder den invloed der bolvormige schaal bezit, heeft den vorm

$$4 \pi c D u^2 d u + 2 \pi D \frac{u}{r} d u \left\{ \psi(r+u) - \psi(r-u) \right\}$$

Deze functie zou nu naar r moeten gedifferentieerd worden om de grootte der aantrekking volgens r te vinden, welke zooals hier gemakkelijk in te zien is, te gelijk de resulterende aantrekking aangeeft.

Maar als wij na de differentiatie die uitdrukking weder gaan integreeren naar r om de attractie te vinden, die op het vloeistofzuiltje in zijn geheel wordt uitgeoefend, zullen wij dezelfde functie natuurlijk weder terugvinden. Het is blijkbaar, dat dit alleen waar is in het geval dat het vloeistofzuiltje overal gelijke densiteit heeft; — iets, wat LA PLACE overal bij zijn ontwikkelingen blijkt te onderstellen. Begint het vloeistofzuiltje op een afstand b van M af gerekend, dan moet voor $r = b$ de attractie gelijk nul zijn. Bijgevolg wordt de attractie, die een zuil van gelijke densiteit met een hoogte $r - b$ van de vloeistofschaal ondervindt, gelijk aan

$$2 \pi D \frac{u}{r} d u \left\{ \psi(r+u) - \psi(r-u) \right\} -$$

$$2 \pi D \frac{u}{b} d u \left\{ \psi(b+u) - \psi(b-u) \right\}$$

Kennen we aan de vloeistofzuil een merkbare hoogte toe, dan zullen we $\psi(r-b) = 0$ kunnen stellen; maar dan ook des te eerder $\psi(r+u)$, $\psi(b+u)$ en $\psi(r-u)$. Voor de attractie blijft dus alleen over

$$2 \pi D \frac{u}{b} d u \psi(b-u).$$

En deze uitdrukking heeft dan alleen nog maar een waarde als $(b-u)$ uiterst klein is.

Om eindelijk de attractie van den geheelen bol te vinden, moet die uitdrukking nog volgens u geïntegreerd worden, en zoo we willen, dat het vloeistofzuiltje juist op den bol rust, worden de grenzen $u = 0$ en $u = b$, en dus de uitdrukking voor de geheele attractie

$$\frac{2 \pi}{b} \int_0^b D u d u \psi(b-u).$$

Is D constant, dan kan D buiten het integraalteeken gebracht worden, en verkrijgen we

$$\frac{2\pi D}{b} \int_0^b u \, du \, \psi(b-u)$$

Bij een bol zal, zoo er verschil in densiteit is, die in een concentrische schaal natuurlijk standvastig moeten zijn, van daar dat we eerst nu op de mogelijke verandering in densiteit behoeft den acht te geven. Als gevolg van een vroegere opmerking hebben we recht om, als de densiteit veranderlijk is, die bij een in evenwicht verkeerende vloeistof gelijk

$$D \{1 - f(b-u)\}$$

te stellen; de functie $f(b-u)$ weder de eigenschap vertoonende, om voor merkbare waarden van $(b-u)$ gelijk nul te zijn.

Door in de laatste integraal voor $b-u$ de waarde z te substitueeren, neemt zij den vorm aan

$$2\pi D \int_0^b \frac{b-z}{b} \, dz \, \psi(z)$$

of zoo wij de densiteit van het vloeistofzuiltje niet gelijk 1, maar ook gelijk D stellen

$$2\pi D^2 \int_0^b \frac{b-z}{b} \, dz \, \psi(z).$$

Deze integraal splitst zich in twee anderen

$$2\pi D^2 \int_0^b \psi(z) \, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^b z \, dz \, \psi(z)$$

Zonder dat dit eenige verandering zal teweeg brengen, kunnen we de bovenste grens onbepaald doen toenemen en dus ook

$$2\pi D^2 \int_0^\infty \psi(z) \, dz - \frac{2\pi D^2}{b} \int_0^\infty z \, dz \, \psi(z)$$

schrijven.

Onder dezen vorm blijkt, dat de attractie, die zulk een oneindig dunne vloeistofkolom van een bol ondervindt, uit twee termen bestaat, waarvan er een onafhankelijk is van de grootte van den aantrekkenden bol, en de ander een waarde heeft omgekeerd even-

redig aan den straal van den bol, en dus kan voorgesteld worden door

$$K - \frac{H}{b}$$

§ 13. De beteekenis van K is gemakkelijk te bepalen. Stellen wij toch $b = \infty$, dan blijkt dat K de attractie is, die een oneindig dunne zuil ondervindt, als zij rust op een door een plat oppervlak begrensde vloeistof. En de term $\frac{H}{b}$ blijkt dan gelijk te zijn aan de attractie, die uitgeoefend wordt door een hoeveelheid vloeistof, welke tusschen het platte oppervlak en dat van den bol zou kunnen geplaatst worden.

H is blijkbaar onvergelykelyk veel kleiner dan K . Immers elk element, waaruit de integraal K is samengesteld, moet om een overeenkomstig element van H op te leveren, met de grootheid z vermenigvuldigd worden. Maar alleen voor zeer kleine waarden van z heeft $\psi(z)$ een waarde; waarbij nog moet opgemerkt worden, dat juist voor de grootste waarden van z , die nog in rekening gebracht worden, $\psi(z)$ de kleinste waarden heeft.

Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden, dat

$$K - \frac{H}{b}$$

ook de aantrekking voorstelt, die slechts een deel van den bol op de vloeistofkolom uitoefent; mits wij dat gedeelte, dat aan de kolom raakt, nemen en dit een afmeting geven, welke den straal van de sfeer van attractie overtreft. Het daardoor weg gevallen deel van den bol is te ver weg, om invloed te kunnen uitoefenen.

§ 14. Gaan wij er nu toe over de attractie te vinden, uitgeoefend op een oneindig dun vloeistofzuiltje, binnen de massa gelegen, en met het eene einde rustende op de bolvormige oppervlakte.

Om tot dit doel te komen, wordt gezocht de attractie, op ab uitgeoefend, fig. 2, door een massa, die bestaat uit de massa beneden pq en die, welke ligt tusschen pq en een bolvormig oppervlak, symmetriek gelegen ten opzichte van pq met het oorspronkelyk bolvormig oppervlak. Kiezen wij daartoe twee punten c en d , het een het spiegelbeeld van het ander, dus beiden gelegen in een lijn evenwijdig aan ab , maar het een zooveel beneden het uiteinde a als het ander er boven ligt, dan wordt door beiden ab evenveel benedenwaarts

getrokken. Het bewijs Fig. 3 hiervoor is blijkbaar gegeven, door de opmerking, dat van de oneindig dunne zuil het gedeelte af , als df , evenwijdig aan ac getrokken is, niet naar beneden getrokken wordt door d . Het aangetrokken deel der zuil ab door het punt c ligt dus volkomen gelijk ten opzichte van dat punt, als dit het geval is met het deel der zuil, dat wel door d wordt aangetrokken.

Volgens deze opmerking is dus de attractie van een bolvormig uitgeholde vloeistofmassa, op een zuiltje, dat buiten die massa loodrecht op zijn oppervlakte staat, zooveel grooter dan K , als de attractie van den bol alleen kleiner dan K is. En daar om die zuil in evenwicht te doen blijven, het aanvullen der uitholling noodig en voldoende zou zijn, zal dus ook de attractie van een bol op een zuiltje, op genoemde wijze binnen zijn massa gelegen, gelijk zijn aan $K + \frac{H}{b}$.

§ 15. Om de uitdrukking te vinden voor de kracht, waarmede een oneindig dun binnen een vloeistof gelegen zuiltje, loodrecht staande op het oppervlak, naar binnen getrokken wordt bij een willekeurige gedaante van dat oppervlak, kan men op de volgende wijze te werk gaan.

Denken we ons door het punt, waar de vloeistofzuil aan het oppervlak raakt, een raakvlak aan dat oppervlak geconstrueerd, dan weten we de kracht, waarmede het zuiltje vloeistof naar de vloeistofmassa getrokken wordt, gelijk K , ingeval die massa de geheele ruimte vulde aan eene zijde van dat raakvlak. Het komt er dus nog maar op aan de attractie te vinden, die uitgeoefend wordt door dat gedeelte der vloeistofmassa, dat tusschen het raakvlak en het oppervlak zich bevindt, of ingeval van een convex oppervlak ontbreekt. Daartoe denken wij door de normaal op het oppervlak twee vlakken gebracht, die een oneindig kleinen hoek $d\vartheta$ insluiten. Die tweevlakkige hoek snijdt uit de aantrekkende massa een gedeelte weg, dat gelijk kan gesteld worden met een gedeelte, dat weggesneden zou worden uit een vloeistofmassa, die aan de eene zijde begrensd wordt door het raakvlak, en aan de andere zijde door het oppervlak van een bol, mits de straal van den bol gelijk genomen worde aan den kromtestraal van de doorsnede, die een der vlakken van den tweevlakkigen hoek met het oppervlak der vloeistofmassa maakt. Beginnen we den hoek ϑ te tellen van een der hoofdsneden van het oppervlak, en noemen we de beide hoofd-

kromtestralen R en R_1 , dan wordt de waarde van den kromtestraal voor het vlak, dat den hoek ϑ maakt, gevonden uit de formule

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{\cos. {}^2\vartheta}{R} + \frac{\sin. {}^2\vartheta}{R_1}$$

Daar $\frac{H}{\varrho}$ de attractie voorstelt, die op de vloeistofzuil uitgeoefend zou worden, door de geheele ruimte tusschen het raakvlak en het oppervlak van een bol met den straal ϱ , zal $\frac{H}{\varrho} \cdot \frac{d\vartheta}{2\pi}$ de attractie voorstellen, uitgeoefend door het gedeelte, dat in den oneindig kleinen tweevlakkigen hoek gelegen is, en dus de geheele attractie

$$\int_0^{2\pi} \frac{H}{\varrho} \frac{d\vartheta}{2\pi} = \frac{H}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{\cos. {}^2\vartheta}{R} + \frac{\sin. {}^2\vartheta}{R_1} \right) d\vartheta =$$

$$\frac{H}{2} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right\}.$$

De geheele attractie wordt dus voorgesteld door

$$K + \frac{H}{2} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right\}$$

In deze uitdrukking moet die kromtestraal als negatief in aanmerking genomen worden, die tot een doorsnede van de vloeistofmassa behoort, welke voor een beschouwer daar buiten concaaf is.

§ 16. Wij zullen, ter berekening van den molekulairen druk, die door een massa elkander aantrekkende deeltjes op het oppervlak wordt uitgeoefend, nog een tweeden weg volgen.

Zoeken wij daartoe de aantrekkende, die het punt P fig. 4 door een daar boven geplaatste massa vloeistof ondervindt. Verdeelen we de massa in evenwijdige lagen. Zoo we uit het voetpunt van de loodlijn, uit P op een dier lagen neergelaten, een lijn trekken naar een vloeistofdeeltje Q in die laag gelegen, en de lengte dezer lijn door u voorstellen, kunnen we het element der ruimte, door dat deeltje ingenomen, gelijk stellen aan $u \, du \, d\omega \, dx$, als dx de dikte der laag voorstelt. Of zoo wij den hoek, dien de lijn PQ met de loodlijn maakt, ϑ noemen, en den afstand $PQ = f$, zoodat $u = x \, tg. \vartheta$ en dus $du = x \frac{d\vartheta}{\cos. {}^2\vartheta}$, wordt dat element der ruimte gelijk aan

$$dx \, x \, tg. \vartheta \, x \frac{d\vartheta}{\cos. {}^2\vartheta} \, d\omega.$$

Zij de krachtsfunctie weder $\varphi(f)$, dan is de aantrekking, die P in een richting \perp op de beschouwde laag van Q ontvangt, zoo wij de densiteit als constant buiten rekening laten, gelijk aan

$$d\omega dx \cdot x \operatorname{tg} \vartheta \cdot x \frac{d\vartheta}{\cos^2 \vartheta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \vartheta} \right) \cdot \cos \vartheta$$

of

$$dx \cdot x^2 d \frac{1}{\cos \vartheta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \vartheta} \right) d\omega.$$

Integreeren we nu ten opzichte van ω tusschen de grenzen $\omega = 0$ en $\omega = 2\pi$, dan vinden we voor de aantrekking van den ring door Q gaande

$$2\pi x^2 dx d \frac{1}{\cos \vartheta} \varphi \left(\frac{x}{\cos \vartheta} \right)$$

Om de aantrekking van de geheele laag te vinden, moeten we, x constant latende, ten opzichte van ϑ integreeren tusschen

$$\vartheta = 0 \text{ en } \vartheta = \frac{\pi}{2}, \text{ of } \frac{x}{\cos \vartheta} = x \text{ en } \frac{x}{\cos \vartheta} = \infty$$

$$2\pi x dx \int_x^\infty \frac{\pi}{2} \varphi \left(\frac{x}{\cos \vartheta} \right) d \left(\frac{x}{\cos \vartheta} \right)$$

Noemen wij evenals vroeger $\int \varphi(x) dx = C - \pi(x)$, dan wordt de aantrekking der geheele laag $2\pi x dx \cdot \pi(x)$.

Voor merkbare waarde van x , verdwijnt $\pi(x)$

Om nu de aantrekking te vinden, die een vloeistofkolom op P uitoefent, moet gezocht worden

$$2\pi \int_x^\infty x \pi(x) dx$$

Stellen wij nu weder $\int x \pi(x) dx$ evenals vroeger gelijk aan $c_1 - \psi(x)$, dan verkrijgen we $2\pi \psi(x)$; de functie $\psi(x)$ weder de eigenschap vertoonende om voor merkbare waarden van x gelijk nul te zijn. Hieruit blijkt de beteekenis van $\psi(x)$ op eene andere wijze dan vroeger. Deze functie stelt dus voor de krachtsfunctie voor een vloeistofdeeltje op een afstand x geplaatst boven een door een plat vlak begrensden cylinder vloeistof. Nemen wij nu in aanmerking, dat die gedeelten van den cylinder, die verder van het aangetrokken deeltje verwijderd zijn, dan de straal van de sfeer van attractie bedraagt, zonder werking zijn, dan blijkt $\psi(x)$ ook te zijn de krachtsfunctie voor een deeltje onder den invloed van een vloeistofmassa

die een bolvormig segment van de sfeer van attractie vult, dat op een afstand x van het aangetrokken deeltje begint.

§ 17. Van deze laatste opmerking gebruik makende, zullen wij de attractie bepalen, waarmede een oneindig dun vloeistofzuiltje naar binnen getrokken wordt bij een door een plat vlak begrensde vloeistofmassa. Nemen wij een deel dier zuil ter dikte van dx , als x voorstelt den afstand, waarop dit gedeelte beneden het oppervlak ligt. Construeeren we om dit punt als middelpunt de sfeer van attractie, dan zal, als x kleiner is dan de straal van dien bol, die sfeer voor een gedeelte buiten de vloeistof komen. Men ziet dan gemakkelijk in, dat daaruit voortvloeit, dat de kracht, waarmede dit deel der vloeistofzuil naar binnen getrokken wordt, gelijk is aan $2\pi\psi(x)dx$. Voor de geheele zuil vinden we dan even als vroeger

$$2\pi \int_0^{\infty} \psi(x) dx = K.$$

§ 18. Evenzoo kunnen we een beteekenis vinden voor elk element van den integraal $2\pi \int \frac{x}{b} \psi(x) dx$, die in geval van een bolvormig oppervlak bij $2\pi \int \psi(x) dx$ moet gevoegd worden om den molekulairen druk op te leveren.

Beschrijven we namelijk om P fig. 5, een deeltje uit de oppervlakte-laag, de sfeer van attractie, dan is het weder ligt in te zien, dat P naar binnen getrokken wordt, door een kracht gelijk aan die, welke de vloeistof zou uitoefenen, die in het ledige gedeelte van de sfeer van attractie zou kunnen geplaatst worden. De kracht, welke in dat geval het bolvormig segment zou uitoefenen, kennen wij gelijk $2\pi\psi(a)$, als a de afstand voorstelt, waarop P van het raakvlak verwijderd is. Wij zullen nu aantoonen, dat $2\pi \frac{a}{b} \psi(a)$ de kracht is, welke het overige gedeelte van de ledige ruimte van de sfeer van attractie zou uitoefenen, als zij met vloeistof gevuld ware,

Een bolvormige schaal, tusschen oppervlakken met u en $u+du$ als stralen beschreven, bevat, voor zoover ze blijft tusschen het raakvlak en het bolvormig oppervlak der vloeistof, een ruimte gelijk aan $2\pi u du (b - b \cos \varphi)$, als b de straal van den bol is en φ de hoek, welchen de straal door P gaande maakt met de lijn uit het middelpunt getrokken naar een punt waar genoemde bolvormige

schil door het oppervlak der vloeistof gaat. Voor $b - b \cos. \varphi$ vinden we gemakkelijk de waarde $\frac{u^2 - a^2}{2(b - a)}$ uit den driehoek, die u , $b - a$ en b tot zijden heeft. Wij hebben n. l.

$$u^2 = b^2 + (b - a)^2 - 2b(b - a) \cos. \varphi$$

of

$$u^2 - a^2 = (b^2 - a^2) + (b - a)^2 - 2b(b - a) \cos. \varphi$$

of

$$u^2 - a^2 = (b - a) \{ 2b - 2b \cos. \varphi \}.$$

Stellen we nu de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die een vloeistof verliest door van oneindigen afstand tot op een afstand $= u$ tot een aantrekkend deeltje te naderen, weder evenals vroeger door $\pi(u)$ voor, dan is die hoeveelheid voor het gedeelte der bolvormige schaal, dat tusschen het raakvlak en het oppervlak ligt,

$$2\pi u du \frac{u^2 - a^2}{2(b - a)} \pi(u)$$

Daar a ten opzichte van b zeer klein is, zullen we de laatste uitdrukking niet merkbaar vergrooten, door voor haar in de plaats te stellen de eenvoudiger uitdrukking

$$2\pi u du \frac{u^2 - a^2}{2b} \pi(u)$$

Deze grootheid, ten opzichte van a gedifferentieerd, en van teeken veranderd, zal de grootte der aantrekkende kracht doen kennen, welke a van het genoemde deel der bolvormige schaal ondervindt. Deze bedraagt dus

$$2\pi u \frac{a}{b} \pi(u) du$$

Om nu de kracht te vinden, die de geheele ruimte tusschen raakvlak en oppervlak uitoefent, moet de laatste uitdrukking ten opzichte van u tusschen $u = a$ en $u = \infty$ geïntegreerd worden, en daar wij weten dat $\psi(\infty) = 0$ is, vinden we

$$2\pi \frac{a}{b} \psi(a),$$

als we evenals vroeger $\int u \pi(u) du = c_1 - \psi(u)$ stellen.

Voor het oneindig dun zuiltje, waarvan P een deel is, wordt de attractie dan

$$2\pi \int_0^\infty \frac{x}{b} \psi(x) dx.$$

§ 19. De waarde van K is voor vloeistoffen tot hiertoe niet bekend. Wij zullen ze voor water later wel op eenige duizend atmosferen druk leeren schatten. De waarde van H daarentegen is reeds herhaalde malen het onderwerp van experimenteële onderzoekingen geweest. De zwaarigheid, die zich tegen de bepaling van K verzet, is daarin gelegen, dat de vorm van een vloeistofmassa van deze grootheid totaal onafhankelijk is. Zij bepaalt in verband met de warmtebeweging het volume, evenals bij een volkomen gas het volume door den uitwendigen druk en de warmtebeweging bepaald wordt. De gedaante, die de vloeistofmassa inneemt, hangt, behalve van de uitwendige krachten, af van de grootheid H , gelijk uit de

uitdrukking van den molekulairen druk, waar zij met $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right)$

vermenigvuldigd voorkomt, blijkt. Deze grootheid draagt ook wel iets tot de hoegrootheid van het volume bij; haar invloed in dit opzicht is echter van weinig belang, daar zij, gelijk uit het voorgaande blijken kan, zelve slechts klein is. De wijze, waarop haar bedrag, door experimenteële onderzoekingen in het gebied der capillariteit is bepaald geworden, genoegzaam bekend onderstellende, vergenoegen wij ons de waarde van H voor water op te geven. Zij bedraagt per □ millimeter 16,4 milligrammen. Zij voegt zich bij den normalen druk K op de binnen de grenslaag gelegen vloeistof, evenzoo als een elastiek vlies doen zou op een binnen haar besloten volkomen beweeglijke massa molekulen, als in dit vlies een spanning heerschte, zoodanig, dat een reepje van dit vlies ter breedte van een millimeter met een kracht van 8,2 milligram trachtte in te krimpen. Voor een bolvormige massa vloeistof wordt dit aldus aangetoond. Denken wij ons een grooten cirkel als doorsnede en laat de kracht, waarmede een strookje ter breedte van een millimeter in een richting loodrecht op den cirkelomtrek tracht in te krimpen door α voorgesteld worden, dan wordt dus de bovenste helft van het bolvormig oppervlak door de andere helft naar beneden getrokken met een kracht gelijk aan $2 \pi r \alpha$ milligram. Zij σ de daardoor veroorzaakte druk op de binnenruimte van den bol per □ millimeter, dan bedraagt dit $\pi r^2 \sigma$ milligram voor den halven bol in een richting loodrecht op het vlak van den grooten cirkel.

Bij gevolg is

$$2 \pi r \alpha = \pi r^2 \sigma$$

of

$$\frac{2 \alpha}{r} = \sigma = \frac{H}{r} \text{ of } H = 2 \alpha$$

Voor een oppervlak van willekeurige gedaante, zouden wij op een hierboven gevolgde wijze tot dezelfde uitkomst geraken ¹⁾.

§ 20. Men wachte zich echter de oppervlaktelaag in alle opzichten bij een elastiek vlies te vergelijken. Zij wijkt reeds in dit gewichtig opzicht van gespannen vliezen af, dat haar spanning voor een zelfde vloeistof bij onveranderde temperatuur een onveranderlijke is, welke ook de vergrooting of verkleining is, die de oppervlakte reeds ondergaan heeft. Dit komt daarvan daan, dat de oppervlaktelaag steeds dezelfde samenstelling behoudt. Bij vergrooting van oppervlak, komen molekulen, die anders binnen gelegen waren op de oppervlakte te voorschijn; bij verkleining worden molekulen, die buiten gelegen waren, naar binnen gebracht. De grootheid H is vergeleken met de zwaartekracht, weder zeer groot; een \square millimeter uit de oppervlaktelaag bevat toch, de geringe dikte dier laag in aanmerking genomen, zoo weinig stof, dat wij 16,4 milligram als zeer groot moeten beschouwen. Van daar ook dat bij zeer geringe vloeistofmassa's, als dunne vloeistofplaten, de zwaartekracht buiten rekening kan worden gelaten.

Bij groote massa's vloeistof daarentegen blijkt de zwaartekracht zeer goed opgewassen te zijn tegen den molekulairen druk, die aan de grootheid H te danken is. Zoo neemt een groote druppel kwik op een glazen plaat niet een bolvormige gedaante aan, zooals een vloeistofmassa, die aan de zwaartekracht onttrokken is, doen zou.

§ 21. Wij zullen nu nog de uitdrukking

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \Sigma \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

voor een vloeistofmassa, die aan de zwaartekracht onderworpen is,

¹⁾ Men ziet uit het voorgaande, dat de druk $\frac{H}{b}$, die men als een gevolg van een tangentele spanning in het oppervlak zou kunnen beschouwen, en die dus invloed op de gedaante der vloeistofmassa uitoefent, in geen vergelijking kan komen met de grootheid K . Toch ziet men vaak zonderlinge vergissingen omtrent beide grootheden maken. Zoo vindt men o. a. in WÜLLNER'S Lehrbuch der Experimentalphysik, dat de kracht, waarmede de grenslaag naar binnen getrokken wordt bij een vloeistof met plat oppervlak, proefondervindelijk blijkt te bestaan bij zeepbellen, die inkrimpen als ze niet geheel gesloten zijn. WÜLLNER denkt dus het bestaan van K aan te toonen door een effect, dat aan H te wijten is.

herleiden in de onderstelling, dat het lichaam, dat haar ondersteunt, geen andere werking op haar uitoefent dan haar te dragen.

In dat geval werken er krachten op de oppervlakte n. l. de moleculaire druk, en krachten door de geheele massa heen n. l. de zwaartekracht. De normale druk is nu echter niet constant, maar neemt toe met de diepte. Zijn R en R_1 de hoofdkromtestralen voor het hoogste punt der vloeistofmassa, gelegen op een afstand h van het horizontale vlak, en heerscht dus daar een drukking

$$K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right),$$

dan zal in een laag ter hoogte z gelegen, die drukking

$$K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h - z)$$

bedragen, als D de densiteit der vloeistof voorstelt. Langs den omtrek dier laag, moeten dus de hoofdkromtestralen ϱ en ϱ_1 aan de volgende voorwaarde voldoen:

$$K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1} \right) = K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h - z).$$

Wij moeten dus voor den normalen druk in het algemeen het tweede lid der laatste vergelijking in rekening brengen. Wat de zwaartekracht aangaat, de termen, die zij onder het Σ teeken levert, hebben, als wij een doorsnede ter hoogte z gelegen door S voorstellen, de gedaante

$$D z S dz.$$

Wij kunnen dus in het door ons beschouwde geval schrijven:

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} \int r \cos. (N, r) dO \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h - z) \right\} \\ + \frac{1}{2} D \int z S dz$$

Volgens vroeger gevolgde methode, heeft de bepaling van

$$\int r \cos. (N, r) dO \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) \right\}$$

wegens het standvastig zijn van K , H , R en R_1 geen bezwaar. Wij

vinden voor de waarde dier integraal

$$3 \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) \right\} v,$$

als v het volume voorstelt.

Ook de waarde van de integraal

$$\int z S dz$$

is ligt te bepalen. Zij z_1 de ordinaat van het zwaartepunt, dan vindt men voor haar waarde $z_1 v$.

Dus alleen de waarde van $\int r \cos. (N, r) dO$. ($h - z$) moet nog bepaald worden.

Wij zullen dit weder doen door gebruik te maken van de stelling van GREEN. Zijn L en G twee functiën van de coördinaten van punten eener afgesloten ruimte, dan is

$$\int G. \frac{dL}{dn} dO = \int G \Delta^2 L dk + \int \frac{dG}{dg} \cdot \frac{dL}{dl} \cos. \delta dk,$$

Hierin stellen G en L functiën van x , y en z voor, en moet de integratie in het eerste lid over de geheele oppervlakte van een aangewezen ruimte en in het tweede lid over al de punten van die ruimte uitgestrekt worden.

$\frac{dL}{dn}$ stelt voor, wat men noemt het differentiaalquotient van L volgens den normaal op het oppervlak van de afgesloten ruimte en $\frac{dL}{dl}$ en $\frac{dG}{dg}$ de differentiaalquotienten van de functiën L en G volgens de richting der normalen op de vlakken $L = C$ en $G = C^1$; terwijl δ de hoek voorstelt, tusschen de laatstgenoemde normalen. Vroeger hebben we gezien, dat $r \cos. (N, r)$ gelijk was aan $\frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{dn}$; dus schrijven we voor de beschouwde integraal

$$\int \frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{dn} (h - z) dO$$

Om nu de aangehaalde stelling op onze integraal te kunnen toepassen, beschouwen we $h - z$ als G en r^2 als L ; en daar

$$\Delta^2 (r^2) = 6 \text{ is, } \frac{dG}{dg} = -1, \frac{dL}{dl} = 2r \text{ en } \cos. \delta = \frac{z}{r}$$

is, wordt

$$\frac{1}{2} \int \frac{d(r^2)}{dn} (h-z) dO = \frac{1}{2} \int 6(h-z) dk - \frac{1}{2} \int 2z dk$$

De substitutie van deze waarde, geeft voor $\Sigma \frac{1}{2} m V^2$ de volgende waarde

$$\frac{3}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) \right\} + \frac{3}{2} D \int (h-z) dk,$$

of weder z_1 voor de ordinaat van het zwaartepunt schrijvende, vinden we

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h-z_1) \right\}.$$

Stellen wij ϱ en ϱ_1 de hoofdkromtestralen langs den omtrek der laag, die door het zwaartepunt gaat, zoo wordt

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1} \right) \right\} (\alpha)$$

Wij zien uit deze uitkomst, dat de invloed van de zwaartekracht op het volume van dezelfde orde is als de molekulare constante H , en omgekeerd.

§ 22. Wij hebben bij de afleiding van de formule van CLAUDIUS gezien, dat in het algemeen

$$\Sigma \frac{1}{2} m V_x^2 = \frac{1}{2} \Sigma X x \text{ is.}$$

Men zou nu, daar de zwaartekracht slechts in vertikale richting werkt, kunnen meenen dat V_z^2 grooter zou moeten zijn dan V_x^2 en V_y^2 . En bij een vast lichaam is dit zeker wel het geval. Bij een vloeistof evenwel is door het aannemen, dat een drukking, die een deeltje ondergaat met gelijke intensiteit naar alle richtingen wordt voortgeplant, met één omtrent de gelijkheid van V_z^2 met V_x^2 en V_y^2 uitspraak gedaan.

Wij zullen die gelijkheid evenwel tot wegneming van mogelijken twijfel rechtstreeks aantonen, door de waarde van $\frac{1}{2} \Sigma m V_x^2$ te berekenen. Omgekeerd kan het volgende ook als een eenvoudige en meer voor de hand liggende wijze van afleiding der formule (α)

beschouwd worden. Evenals hierboven, verdeelen we de krachten, die op de vloeistofmassa werken, in zulke, welke op de oppervlakte en zulke, welke door de geheele massa werken; maar voor die, welke langs de oppervlakte werken, moeten wij slechts de vertikale component in rekening brengen. Dus op een element der oppervlakte een kracht gelijk aan

$$dO \left\{ K + \frac{1}{2} H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D (h - z) \right\} \cos. (z, N),$$

zoo wordt dus

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{1}{2} m V_z^2 &= \frac{1}{2} \int z dO \cos. (z, N) \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + D(h-z) \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} D \int z S dz \end{aligned}$$

Nemen wij nu in aanmerking dat $dO \cos. (N_1 z)$ de projectie van dO voorstelt op het horizontale vlak, dan kunnen wij, die projectie door dU voorstellende, de waarde van het tweede lid der laatste vergelijking bepalen, als wij een uitdrukking kennen voor $\int z dU$ en $\int z^2 dU$, mits wij die projectiën als negatief beschouwen, die bij de ondervlakte van het ligchaam behooren. Van $\int z dU$ stelt elk element een elementairen cylinder voor; de waarde van deze integraal is dus gelijk aan het volume der vloeistofmassa. Elk element van $\int z^2 dU$ stellen wij voor door $z^2 \Delta U$. Noemen wij de bovenste ordinaat van het element van het oppervlak dat ΔU tot projectie heeft z_2 en de onderste z_3 , dan kan $\int z^2 dU$ als de limiet beschouwd worden, waartoe $\Sigma \left(z_2^2 - z_3^2 \right) \Delta U$ nadert. Maar dit is gelijk aan

$$2 \Sigma (z_2 - z_3) \Delta U \frac{z_2 + z_3}{2}.$$

Onder het Σ teeken stelt $(z_2 - z_3) \Delta U$ een elementairen cylinder voor, waarin we het ligchaam verdeeld kunnen denken, en $\frac{z_2 + z_3}{2}$ de afstand van het zwaartepunt van dien cylinder boven het horizontale vlak. Bijgevolg

$$\int z^2 dU = 2 v z_1$$

Door substitutie der gevonden waarden, vinden wij voor $\frac{1}{2} \Sigma m V_z^2$ de waarde:

$$\frac{1}{2} v \left\{ K + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{e_1} \right) \right\}$$

Bijgevolg

$$\Sigma m V_z^2 = \frac{1}{3} \Sigma m V^2.$$

Het is licht in te zien, dat deze uitkomst ons leert, dat bij vloeistoffen, even als zulks bij gassen het geval is, geen enkele richting voor de beweging der molekulen bij voorkeur voorkomt, ook zelfs dan als er krachten in een enkele richting op worden uitgeoefend.

VIERDE HOOFDSTUK.

Over de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die een vloeistof bezit.

§ 23. Zoolang er tusschen twee elkander aantrekkende deeltjes nog afstand is, is er ook nog arbeidsvermogen van plaats voorhanden. Wij kunnen die hoeveelheid het best uitdrukken door van de hoeveelheid, die op een bepaalden afstand voorhanden is, die af te trekken, welke equivalent is met den arbeid, welke verricht moet worden om het aangetrokken punt van den kleineren afstand op den bepaalden afstand terug te brengen. Staat een ander beletsel de verdere nadering in den weg, dan moet toch de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats als bestaande beschouwd worden; even als een gewicht op een hooger niveau geplaatst, denk bijvoorbeeld op een horizontaal vlak zonder wrijving, even goed een hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats heeft, als wanneer het zich geheel vrij in de ruimte zou bevinden. Dus ook als dat beletsel bestaat in de onophoudelijke beweging van elastieke lichamen, zooals een gewicht op een zuiger geplaatst boven een afgesloten gasmassa. En toch verkeerden dergelijke gewichten, zoowel als zij staan op een vlak, als wanneer zij opgehouden worden door den stoot van bewegende lichamen, in evenwicht. Men ziet dus, dat men zich wachten moet om van een in evenwicht verkeerend deeltje te zeggen, dat het geen arbeidsvermogen van plaats heeft, omdat het in evenwicht verkeert. Een stoffelijk punt, geplaatst binnen een homogene bolvormige schaal verkeert in evenwicht, als de kracht werkt in omgekeerde reden van de 2^{de} macht der afstanden; er werkt geen kracht

op dat deeltje, en toch bezit het ten opzichte van de deeltjes, waaruit de schaal bestaat, arbeidsvermogen van plaats. Zoo ook een electrisch deeltje gedacht binnen een geladen geleider verkeert in evenwicht, maar toch is er voor de punten binnen den geleider arbeidsvermogen van plaats. In beide laatste genoemde voorbeelden is de potentiaal niet nul, maar constant, en werkt op het deeltje geen kracht, niet omdat het geen arbeidsvermogen bezit, maar omdat die hoeveelheid voor alle mogelijke verplaatsingen onveranderd blijft. Zoo ook is het gesteld met een molekuul binnen in een vloeistof. Ook daarbij hebben wij het geval, dat de kracht gelijk nul is, omdat de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats bij de verplaatsing der deeltjes, mits zij binnen het oppervlak blijven, standvastig blijft. Ook daar hebben wij deeltjes, die elkander aantrekken, en die nog op afstanden van elkander geplaatst zijn. De warmtebeweging belet wel de verdere nadering, maar moet buiten rekening gelaten worden, als de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats moet aangegeven worden. Alleen als een afstootende kracht de nadering belette, dan zou die hoeveelheid niet alleen kunnen berekend worden uit de kennis van den afstand en van de aantrekkende kracht, en zelfs als de krachtsfunctie voor de afstootende en voor de aantrekkende kracht dezelfde was, zou er geen arbeidsvermogen van plaats aanwezig zijn.

§ 24. Moeten wij voor een massa elkander aantrekkende deeltjes de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats aangeven, dan moet die voor elk deeltje afzonderlijk bekend zijn; neemt men nu de som van al die hoeveelheden, dan is het licht in te zien, dat men het dubbel krijgt van de grootheid, die men zoekt. Zoo heeft men bijv. toen men voor het deeltje a zocht de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die de anderen ten zijnen opzichte hadden, ook in rekening gebracht het deeltje b . En omgekeerd heeft men voor b ook a in rekening gebracht, en dus het bedrag dat slechts eens moet genomen worden, tweemaal geteld. Met andere woorden wij moeten trachten te bepalen de helft van, wat in de theorie der electriciteit genoemd wordt de potentiaal van een massa op zich zelve, en analytisch voorgesteld wordt door

$$\frac{1}{2} \int q \, d k V,$$

als V voorstelt de waarde der potentiaal op de eenheid van massa

in het element der ruimte dk , en ρ de densiteit, welke in die ruimte heerscht.

Beginnen wij nu de waarde der potentiaal te bepalen van een deeltje, binnen in de vloeistofmassa gelegen. Voor al die deeltjes is zij blijkbaar even groot. Voor elk dier deeltjes hebben alleen die arbeidsvermogen van plaats verloren, welke binnen de sfeer van attractie liggen; de anderen kunnen voor dat punt beschouwd worden als nog op oneindigen afstand te liggen. Verdeelen wij de sfeer van attractie in twee gelijke deelen, dan hebben wij slechts te zoeken hoeveel arbeidsvermogen van plaats verloren is gegaan, doër de nadering van de hoeveelheid stof in die halve sfeer bevat, en die met 2 te vermenigvuldigen. Wij kunnen natuurlijk ook omgekeerd te werk gaan, en zoeken hoeveel arbeidsvermogen van plaats het deeltje verloren heeft door van oneindigen afstand te komen tot in den stand, die het nu ten opzichte van de halve sfeer inneemt. En dit is, na wat vroeger behandeld is, gemakkelijk. Wij weten n. l., dat de kracht, die de eenheid van massa ondervindt, als zij op een afstand x van het platte vlak van de halve sfeer verwijderd is, gelijk is aan $2\pi D\psi(x)$, als D de densiteit is in de sfeer van attractie. De hoeveelheid verloren arbeidsvermogen van plaats door een oneindig kleinen afstand dx te doorloopen is dus $2\pi D\psi(x)dx$, en in het geheel dus

$$\int_0^{\infty} 2\pi D\psi(x)dx = \frac{K}{D}$$

Voor de eenheid van massa wordt zij dus $2\frac{K}{D}$, als wij de geheele sfeer van attractie beschouwen. Konden wij nu alle deeltjes als aan alle zijden genoegzaam door vloeistof omringd denken, dan had $\frac{1}{2}\int\rho dk$ de waarde vK , als v het volume voorstelt. De deeltjes in de grenslaag zouden in dat geval verkeeren, als wij nog een laag er om heen brachten, ter dikte van den straal van de sfeer van attractie. Nu die laag ontbreekt, hebben zij minder arbeidsvermogen van plaats verloren, en wel zooveel minder, als de arbeid bedraagt, die noodig is om die laag weder te verwijderen. Wij kunnen dien arbeid bepalen door te zoeken, hoeveel arbeid een oneindig dun zuiltje eischt, die op een vloeistofoppervlak rust, om buiten de aantrekking dier vloeistof gebracht te worden. Denken wij eenvoudigheidshalve dat vloeistofoppervlak plat, daar dit toch slechts een

verschil kan opleveren van hoogere orde. Denken wij ons een element van dit zuiltje, ter hoogte van dx , liggende op een afstand van het oppervlak gelijk x . De kracht, die op de massa van dat deeltje werkt, is gelijk aan $2\pi D^2 \psi(x) dx$. Om het een ruimte gelijk dx weg te trekken, is een arbeid noodig gelijk aan $2\pi D^2 \psi(x) dx \cdot dx$.

Maar gedurende de verwijdering van het zuiltje, zullen telkens andere, lager gelegen deeltjes, de plaats van het door ons beschouwde innemen, en dus zal voor een zelfde waarde van x de bovengenoemde arbeid meer dan eens moeten geleverd worden, en wel zooveel malen, als dx op x begrepen is. Met andere woorden, om het zuiltje het aangewezen element van den weg te doen doorloopen, is een arbeid noodig gelijk aan $2\pi D^2 x \psi(x) dx$; en dus om het alle elementen van den weg te doen doorloopen een arbeid, gelijk aan

$$2\pi D^2 \int_0^{\infty} x \psi(x) dx = H.$$

Voor de geheele oppervlakte geeft dit een arbeid $= H O$.

Bijgevolg heeft de vloeistof een hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats verloren, gelijk aan

$$\left\{ v K - \frac{1}{2} H O \right\}.$$

Noemen wij de hoeveelheid, die de massa hebben zou, als al de deeltjes nog buiten elkanders attractie staan, gelijk aan $v C$, dan is het voorhanden arbeidsvermogen van plaats

$$A = \left\{ v(C - K) + \frac{1}{2} H O \right\} (\beta)$$

§ 23. De vergelijking (β) is rijk aan belangrijke gevolgen. Wij zullen ons met een paar daarvan bezig houden.

De hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats streeft blijkbaar naar een minimum. En daar v door de warmtebeweging bepaald is, en dus bij een gegeven temperatuur een bepaalde grootte is, moet het oppervlak dus een minimum-oppervlak zijn. Dus een bol, ingeval geen andere dan de moleculaire krachten werkzaam zijn.

Om bij gegeven volume het oppervlak te vergrooten, is een hoeveelheid arbeid

$$\Delta A = \frac{1}{2} H \Delta O$$

noodig.

Wij zien hier dus weder eene andere beteekenis van $\frac{1}{2}$ H. Het stelt in millimeter-milligrammen den arbeid voor, die noodig is om een vloeistofoppervlak 1 □ m.m. te vergrooten. Daar die hoeveelheid gering is, zien wij dus hoe weinig arbeid het kost, een vloeistof een andere gedaante te doen aannemen. De uitkomst, dat $\frac{H}{2}$ den bovengenoemden arbeid voorstelt, is geheel in overeenstemming met onze vroegere beschouwing van $\frac{H}{2}$, als bij water aanduidende een spanning in het oppervlak van 8,2 milligram, in een strookje ter breedte van 1 millimeter. Wij zien dus, dat de beschouwing, om een vloeistofmassa gehuld te denken in een vlies van onveranderlijke spanning, ten minste zoo lang het volume onveranderd blijft, steeds uitkomsten levert, die met de waarheid overeenkomen.

§ 26. Hoe klein de spanning $\frac{H}{2}$ ook is, zij is de oorzaak van de geheele reeks van verschijnselen, die tot het gebied der capillariteit behooren; niet alleen de neerdrukking op opheffing, die een vloeistof ondervindt in nauwe buizen of tusschen dicht bij elkander geplaatste platen, maar ook de vorm, die liggende of hangende druppels, gasbellen in vloeistoffen enz. aannemen. Zoo ook al de verschijnselen, die vloeistofplaten vertoonen. In het kort, alles wat op de gedaante eener vloeistof betrekking heeft. Het is ons doel niet de belangrijke proeven vooral van PLATEAU, QUINCKE, VAN DER MENSBRUGGHE, LUDTGE enz. hier na te gaan. Alleen zullen wij hier herinneren de verrassende proeven door BOSSCHA in den laatsten tijd gedaan, waardoor het bestaan dier spanning wordt aangetoond ook bij stoffen, waar men ze vroeger niet vermoedde. Zoo als wij later zullen zien, moet zij bestaan bij alle vloeistoffen niet alleen, maar ook bij alle zoogenaamde gassen. Wat wij bij voorbeeld bij dampen den molekulairen druk hebben genoemd, die zich voegt bij den uitwendigen druk, is

$$2 \pi \int_0^{\infty} \psi(x) dx.$$

Heeft deze integraal waarde, dan moet ook

$$2 \pi \int_0^{\infty} x \psi(x) dx$$

een waarde hebben. Wij kunnen wel verwachten, dat zij zeer klein

zal zijn bij alle stoffen, waar de afstand der molekulen zoo groot is als dit bijv. bij dampen het geval is, maar daar staat tegenover, dat het lichaam, waarop zij haar werking zal moeten vertoonen, wegens den hoogen graad van bewegelijkheid der deeltjes zeer gemakkelijk aan haar invloed gehoor geeft. Aan den anderen kant staat de diffusie het waarnemen van het verschijnsel in den weg. Uit de proeven van BOSSCHA blijkt o. a. dat bij tabaksrook en waarschijnlijk ook bij waterdamp in nevelvorm, die spanning sterk genoeg is om capillaire verschijnselen voort te brengen ¹⁾. Wel is waar zijn dit geen voorbeelden van eigenlijke dampen; maar toch moeten deze proeven als een belangrijke steun aangemerkt worden, voor de hier ontwikkelde theorie, dat vloeistoffen en dampen geen qualitatief verschillende aggregaatstoestanden zijn.

¹⁾ Bij de door BOSSCHA op dit gebied bekend gemaakte verschijnselen, kan ik de volgende opmerking voegen. In bevochtigde capillaire buizen, vertoonen nevels, even als kwik een bolle meniscus, en worden zij neergedrukt. Vooral is het verschijnsel duidelijk waar te nemen, als een der beide armen van een Uvormige buis schoon en de andere bevochtigd is.

VIJFDE HOOFDSTUK.

Invloed van de samengesteldheid der molekulen.

§ 27. Tot hiertoe hebben we de molekulen steeds als stoffelijke punten beschouwd, en dus een eenvoudigheid in de beschouwing ingevoerd, die ten eenenmale in strijd is met de werkelijk bestaande verschijnselen. In twee opzichten zullen we nu verandering moeten aanbrengen. Vooreerst, omdat een molekuul weder als een aggregaat moet beschouwd worden, dat uit atomen is opgebouwd, even als een stof zelf uit molekulen. Hoogst waarschijnlijk zal het molekuul, zoo we een vergelijking in dit opzicht moesten maken, bij den vasten toestand moeten vergeleken worden. Volgens de begrippen der nieuwere chemie toch is de plaats, die een atoom binnen een molekuul inneemt van genoegzamen invloed om aanleiding te geven tot de verschillende isomere reeksen, en zal dus die plaats een standvastige moeten zijn. Het gevolg van deze meer samengesteldheid van het molekuul is, dat er inwendige krachten optreden, die wij tot hiertoe, door de beschouwing van stoffelijke punten in te voeren, verwaarloosd hebben. In de tweede plaats zal, zelfs een molekuul in de eenvoudigste gedaante, dus als het slechts uit een atoom bestaat, een zekere uitgebreidheid innemen; de verschillende krachten, die door de andere molekulen daarop worden uitgeoefend, zullen dus niet kunnen aangemerkt worden, in één punt aan te grijpen. De eenvoudige formules, die wij tot hiertoe gevonden hebben, zullen dus eenige verbeteringen behoeven, waartoe wij nu zullen overgaan.

§ 28. We zullen de formule van CLAUSIUS daartoe herleiden voor lichamen bestaande uit molekulen, die weder uit atomen bestaan. Maar ofschoon wij de molekulen dus *samengesteldheid* toekennen, zullen wij, bij het in rekening brengen der krachten, die tusschen haar werken, nog blijven onderstellen, dat voor deeltjes, binnen de massa gelegen, de krachten in een zelfde punt aangrijpen, even als wij mochten doen, toen wij de molekulen als punten beschouwden. Dus den invloed der *uitgebreidheid* zullen wij vooreerst nog buiten rekening laten.

Noemen wij de coördinaten van het zwaartepunt van een molekuul op een gegeven oogenblik a , b en c , en de coördinaten van elk zijner punten

$$a + x_1, b + y_1 \text{ en } c + z_1;$$

dan zullen we in de vergelijking

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma m r^2}{d t^2} - \frac{1}{2} \Sigma (X x + Y y + Z z)$$

de waarde van $m r^2$ voor elk molekuul kunnen voorstellen door

$$\Sigma \mu (a + x_1)^2 + \Sigma \mu (b + y_1)^2 + \Sigma \mu (c + z_1)^2.$$

als μ de massa der atomen voorstelt.

Maar, daar volgens de definitie van het zwaartepunt

$$\Sigma \mu x_1, \Sigma \mu y_1 \text{ en } \Sigma \mu z_1$$

gelijk 0 is, wordt dus voor elk molekuul

$$m r^2 = \Sigma \mu (a^2 + b^2 + c^2) + \Sigma \mu (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)$$

of

$$a^2 + b^2 + c^2 = \varrho^2 \text{ en } x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = r_1^2$$

stellende:

$$m r^2 = m \varrho^2 + \Sigma \mu r_1^2,$$

waarin dus r_1 den afstand voorstelt, waarop de massa's μ , waaruit het molekuul bestaat, van het zwaartepunt verwijderd zijn.

De term

$$\frac{d^2 \Sigma m r^2}{d t^2}$$

wordt dus

$$\frac{d^2 \Sigma m \varrho^2}{d t^2} + \frac{d^2 \Sigma \Sigma \mu r_1^2}{d t^2}.$$

Maar $\Sigma m \varrho^2$ is nu, wat wij vroeger, toen wij de molekulen als materieele punten beschouwden, door $\Sigma m r^2$ voorstelden, en kan dus als wij voor V , X , Y en Z , enz. de middenwaarde nemen, als on-

afhankelijk van den tijd gedacht worden. Maar ook de andere term $\Sigma \Sigma_{\mu} r_1^2$ kan in het geval weggelaten worden, als wij het gas een onveranderlijke temperatuur toekennen, en dus den afstand der atomen tot het zwaartepunt ten minste gemiddeld als standvastig kunnen aanmerken; daar we aan de molekulen zelven, al denken we ze voortdurend veranderlijk, toch niet een veranderlijkheid kunnen toekennen, die in denzelfden zin voortgaat. Na een kort tijdsverloop zullen wij ze weder als in vroegeren toestand teruggekeerd moeten denken. Dus ook nu wordt

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = - \frac{1}{2} \Sigma (X x + Y y + Z z).$$

De inwendige krachten zijn nu alleen die, welke tot de instandhouding van het molekuul werkzaam zijn. Stellen wij de kracht die tusschen twee punten van het molekuul werkt door f^i en den afstand dier punten door ρ^i voor; den uitwendigen druk door N , den molekulairen druk door N_1 , en het volume door v , dan neemt de vergelijking weder den vorm aan

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} \Sigma \Sigma f^i \rho^i + \frac{3}{2} (N + N_1) v.$$

Laten wij in het tweede lid den term $\frac{1}{2} \Sigma \Sigma f^i \rho^i$ weg, dus letten we niet op de krachten, die het molekuul in stand houden, dan zal de hoeveelheid levende kracht te klein gevonden worden. Dan komen we, ook N_1 verwaarloozende, tot onze vroegere formule terug

$$\Sigma \frac{1}{2} m V_1^2 = \frac{3}{2} N v.$$

Wij kunnen nu ook gemakkelijk inzien, welke snelheid het is, die door de laatste formule geleverd wordt. Wij hebben de inwendige krachten van elk complex van atomen weggelaten; maar daardoor zullen wij aan de beweging van het zwaartepunt geen verandering hebben toegebracht. V_1 stelt dus voor de middenwaarde van de snelheid van het zwaartepunt der molekulen, of wat CLAUSIUS noemt de snelheid der progressieve beweging.

Ter berekening dier snelheid, schrijven wij de laatste formule onder den vroeger reeds opgegeven vorm

$$V_1^2 = 3 N \frac{g}{d_0} (1 + a t)$$

Voor dampkringslucht, als $N = 10334$ kilogram is, is $d_0 = 1,293$

Wij vinden dan voor een gas, waarvan de densiteit door δ voorgesteld wordt,

$$V_1^2 = \frac{3 \times 10324 \times 9.812}{1.293} \times \frac{1 + \alpha t}{\delta}$$

of

$$V_1 = 485 \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{\delta}} \text{ meter.}$$

Werd door de verwarming van een gas alleen de snelheid van de beweging van het zwaartepunt vermeerderd, dan zou men de specifieke warmte kunnen berekenen uit de volgende vergelijking:

$$d \left(\frac{1}{2} m V_1^2 \right) = \frac{3}{2} d (N v) = A c_0 d t$$

waarin A het mechanisch equivalent der warmte-eenheid voorstelt.

Het product $N v$ evenredig zijnde aan de absolute temperatuur, is $d(N v) = R d t$. Hierin is R het $\frac{1}{273}$ gedeelte van het product, dat men verkrijgt, als men N in kilogrammen per \square meter vermenigvuldigt met v in kub. meter uitgedrukt (v n. l. het volume van de eenheid van gewicht). Voor dampkringslucht is R gelijk aan 29.272.

Dus

$$c_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{29.272}{424} = 0,1035. \text{ Cal.}$$

Voor gassen, waarvan de densiteit gelijk aan δ is, wordt

$$c_0 = \frac{0,1035}{\delta}.$$

of daar $\frac{1}{\delta} = v d_0$, d_0 de densiteit van dampkringslucht voorstellende, en v het volume van 1 kilogram van het gas,

$$c_0 = 0,1035 v. d_0$$

of

$$\frac{c_0}{v} = 0,1035. d_0.$$

Deze vergelijking leert, dat de spec. warmte, die dient om de snelheid der progressieve beweging te vergrooten, per eenheid van volume constant is.

§ 29. Maar dat de waarde 0,1035 calorieën te klein is, zoo wij daardoor de totale spec. warmte bij dampkringslucht wilden voorstellen, blijkt uit twee gegevens, die de proefneming levert: n. l.

de spec. warmte bij standvastige drukking, en de verhouding van de spec. warmte bij standvastige drukking en bij standvastig volume. De eerste vond REGNAULT gelijk aan 0,2375, en de laatste wordt uit de, o. a. door de snelheid van het geluid geleverde waarde voor de verhouding, berekend op 0,1685.

De waarde 0,1035 calorien is dan ook alleen gevonden, door dat de term $\Sigma \Sigma \frac{1}{2} f^1 \varrho^1$ gelijk nul gesteld werd. Daar f^1 de kracht voorstelt, door de atomen, in het molekuul voorhanden, op elkander uitgeoefend, en die in geen geval gelijk nul zijn kan, konden we vooruit het niet samenvallen van de berekende waarde en die, welke de proef levert, voorzien. Omtrent de verklaring, wat als oorzaak voor het gevonden verschil moet aangemerkt worden, heerscht tot hertoe geen volkomen overeenstemming. Twee voorstellingen vindt men met meer of minder scherpte geformuleerd, om de reden van het niet samenvallen dier waarden aan te geven.

CLAUSIUS zegt daaromtrent: „Men moet tot het besluit komen, dat behalve de progressieve beweging van het geheele molekuul, nog andere bewegingen van de bestanddeelen der molekulen plaats grijpen, waarvan de levende kracht evenzeer een deel der warmte uitmaakt.” Zocht CLAUSIUS het verschil in vermeerdering van de beweging der atomen, anderen schrijven het toe aan een roteerende beweging, die de progressieve beweging van het molekuul zou vergezellen. Trouwens, een normale stoot, tegen een niet bolvormig lichaam, zal slechts bij uitzondering een niet draaiende beweging voortbrengen. MAXWELL heeft de laatste onderstelling aan de berekening onderworpen. Hij onderzocht hoe bij harde, veerkrachtige lichamen, van willekeurigen vorm, die in een gegeven ruimte zich voortbewegen, en dus onophoudelijk tegen elkander botsen kunnen, zich de levende kracht over de draaiende en over de progressieve beweging zal moeten verdeelen. Het besluit is, dat de twee hoeveelheden levende kracht aan elkander gelijk moeten zijn. Daar die gelijkheid bij geen enkel gas gevonden wordt, besluit hij, dat de molekulen niet als harde, volkomen veerkrachtige, niet bolvormige lichamen kunnen beschouwd worden. Maar deze voorstelling zal ook niemand, ten minste van molekulen, die uit meer dan een atoom bestaan, zich kunnen vormen. Zoodra toch een molekuul uit meer dan een atoom bestaat, kunnen wij het niet meer als hard beschouwen. Kunnen wij het ook als veerkrachtig beschouwen? Verstaan wij door veerkrachtig, zooals men dat gewoonlijk bij een ivo-

ren bal doet, de eigenschap, dat na elken stoot de hoeveelheid levende kracht der beweging geheel gelijk is aan die voor den stoot, zoodat geen gedeelte daarvan ter verhooging van de moleculaire beweging gediend heeft, dan is het vooruit niet zeker, dat wij een molekuul, uit atomen bestaande, als volkomen veerkrachtig moeten beschouwen. Het is toch zeer wel mogelijk, dat een gedeelte van de hoeveelheid levende kracht der beweging van het molekuul, in levende kracht der inwendige beweging verandert. Verhooging van temperatuur, dat wel in de eerste plaats, vermeerdering der snelheid der progressieve beweging zijn zal, heeft dan ook vermeerdering van de inwendige beweging der molekulen ten gevolge. Alleen dus bij het standvastig blijven der temperatuur, zullen wij die veerkracht mogen aannemen.

Noemen wij weder V_1 de snelheid der progressieve beweging, dan hebben wij volgens eene vroeger gevonden formule

$$(1) \quad d\left(\frac{1}{2} m V_1^2\right) = \frac{3}{2} d(Nv) = \frac{3}{2} R dt = \Lambda c_0 dt$$

Maar als V de snelheid der totale hoeveelheid levende kracht voorstelt, hebben we

$$(2) \quad d\left(\frac{1}{2} m V^2\right) = d\Sigma \frac{1}{2} f^i \varphi^i + \Lambda c_0 dt = \Lambda c_1 dt,$$

waarin c_1 de specifieke warmte bij standvastige volume voorstelt. Verder is, als c voorstelt de specifieke warmte bij standvastige drukking

$$(3) \quad d\left(\frac{1}{2} m V^2\right) + N dv = \Lambda c dt$$

Maar volgens de betrekking

$$Nv = RT,$$

is bij standvastige drukking

$$N dv = R dt,$$

of

$$N dv = \frac{2}{3} \Lambda c_0 dt$$

Stellen wij deze waarde voor $N dv$, en de uit (2) gevonden waarde voor $d\left(\frac{1}{2} m V^2\right)$ in (3), dan vinden we de het eerst door CLAUDIUS gevonden betrekking

$$A c_1 dt + \frac{2}{3} A c_0 dt = A c dt$$

of

$$c_0 = \frac{3}{2} (c - c_1)$$

of

$$\frac{d(\frac{1}{2} m V_1^2)}{d(\frac{1}{2} m V^2)} = \frac{3}{2} \left(\frac{c}{c_1} - 1 \right)$$

Voor gassen, waarbij de scheikunde leert, dat het molekuul uit 2 atomen bestaat, is $\frac{c}{c_1}$ gelijk aan 1,421, of de gezochte verhouding gelijk aan 0,6315.

§ 30. Maar deze berekening leert alleen de waarde dier verhouding kennen; zij verklaart de oorzaak van het verschijnsel niet. De formule (2) wijst ons evenwel aan, dat wij het verschil van c_1 en c_0 zullen moeten toeschrijven aan verandering van den toestand van het molekuul. De beteekenis van $d \frac{1}{2} \Sigma \Sigma f^1 \varrho^1$ toch kan niet anders worden opgevat, dan dat de elkander aantrekkende atomen bij hooger grad van warmte van afstand zullen veranderen.

Noemen wij $V^2 - V_1^2 = V_0^2$, dan geldt, zooals uit het voorgaande blijkt

$$\Sigma \frac{1}{2} m V_0^2 = \Sigma \Sigma \frac{1}{2} f^1 \varrho^1$$

Nemen wij evenwel in aanmerking, dat wij aan deze betrekking gekomen zijn, door $\frac{d^2 \Sigma \Sigma u r_1^2}{d t^2}$ gelijk nul te stellen, dan blijkt, dat wij niet voor elk molekuul, op elk gegeven oogenblik, zullen mogen stellen $\frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{1}{2} \Sigma f^1 \varrho^1$. Wij zouden daardoor stiltzweigend de onveranderlijkheid van het molekuul aannemen.

Stelden wij $\frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{1}{2} \Sigma f^1 \varrho^1$, dan was de krachtfunctie gegeven, waarmede de atomen op elkander werkten. En voor een molekuul, uit 2 atomen bestaande, was het dan ligt de baan te vinden, die elk om het gemeenschappelijk zwaartepunt zou maken.

In dat geval toch is $m = 2 \mu$, als μ de massa van elk atoom, en $\varrho^1 = 2 r_1$, als r_1 de afstand van elk atoom tot het zwaartepunt voorstelt.

Bijgevolg kan deze vergelijking ook aldus geschreven worden

$$\mu \frac{V^2}{r} = f$$

Hier zou f dus voorstellen de grootte der centrale kracht, die op elk atoom, van uit het punt, waarom het zich beweegt, zou uitgeoefend worden. Ter bepaling van de baan, zouden we een bekend vraagstuk der centrale beweging ontmoeten. De integratie leert als

eerste betrekking, dat in dat geval het product van r en $\frac{dr}{dt}$ constant moet zijn. De baan is dan een logarithmische spiraal, en de grootte der kracht is omgekeerd evenredig met de derde macht van den afstand tot het centrum. De uitkomst zou dus geheel in strijd zijn met onze eerste onderstelling, dat $\frac{d^2(mr^2)}{dt^2}$ gelijk nul zou zijn.

Alleen het geval van een cirkelvormige beweging van het atoom om het zwaartepunt, dat we als bijzonder geval van de bovengenoemde beweging mogen beschouwen, n. l. dat, waarbij het product $r \frac{dr}{dt}$

gelijk nul is, zou in overeenstemming zijn met $\frac{d^2(mr^2)}{dt^2}$ gelijk nul. Nemen wij den term $\frac{d^2(mr^2)}{dt^2}$ in aanmerking, dan verkrijgen wij

$$\mu V^2 = \frac{1}{2} \mu \frac{d^2(r^2)}{dt^2} + fr$$

of, na herleiding, een bekende uitdrukking voor een centrale kracht, n. l.

$$\frac{f}{\mu} = r \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 - \frac{d^2 r}{dt^2}$$

Met andere woorden, de vergelijking leert ons alleen, dat elk atoom om het zwaartepunt een baan beschrijft, maar laat ons geheel in het onzekere, daar de aard der krachtsfunctie onbekend is, omtrent den vorm dier baan. Dat deze baan niet een rechte lijne, naar het centrum heen en weer schommelende zijn zal, maar een kromlijnige, is natuurlijk verreweg het waarschijnlijkste. Maar zoo zien we, dat de twee schijnbaar geheel verschillende voorstellingen, die men zich vormen kan om het tekort komende in de levende kracht der warmtebeweging te verklaren, eigenlijk als samenvallend

kunnen beschouwd worden. Men kan het met CLAUDIUS beweging der bestanddeelen noemen, of roteerende beweging.

Het is dan wel niet een enkel lichaampje, dat om een as wentelt, waarvan het moment van inertie om 3 hoofdassen in rekening behoeft gebracht worden, zooals MAXWELL doet. We kunnen dan als eerste hypothese de atomen als stoffelijke punten beschouwen, en als moment van inertie het product nemen van de massa, en het kwadraat van den afstand tot het zwaartepunt.

ZESDE HOOFDSTUK.

Invloed van de uitgebreidheid van het molekuul.

§ 31. Wij zijn dus tot het besluit gekomen, dat als wij door $\Sigma \frac{1}{2} m V^2$ de som van de levende kracht der progressieve beweging voorstellen, de vergelijking

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v$$

kan behouden blijven. Wij zullen later door toepassing op koolzuur zien, dat zelfs, tot dat koolzuur in zoogenaamden vloeistof-toestand verkeert, deze vergelijking haar toepassing behoudt, mits wij, waartoe wij nu overgaan, een verbetering aanbrengen wegens de uitgebreidheid der molekulen. In het eerste lid der vergelijking komen alleen de bewegingen van het molekuul als geheel beschouwd voor, in het tweede lid zijn evenzoo weggelaten de momenten der krachten, die dat aggregaat in stand houden.

§ 32. Zooals is opgemerkt, moet wegens de *grootte* der molekulen nog een verbetering in de vergelijking aangebracht worden. Om die te vinden, heb ik het beter gevonden een anderen weg, dan ik tot hertoe volgde, in te slaan. De invloed der grootte der molekulen zal natuurlijk van dien aard moeten zijn, dat het volume, waar binnen de beweging plaats heeft, in werkelijkheid als kleiner moet beschouwd worden, dan het uitwendig schijnt. Eerst kwam het mij waarschijnlijk voor, dat, als men het uitwendig volume verminderde met het molekulaire-volume,

het overschietende als de ruimte, die aan de beweging toegestaan was, moest aangezien worden. Ik meen evenwel door het volgende te kunnen aantonen, dat tot op zekeren graad van verdichting der stof, straks aan te geven, het uitwendig volume moet verminderd worden met 4 maal het molekulair-volume, en bij grootere verdichting met een aantal malen, dat steeds afneemt. Wij beschouwen dus de molekulen niet meer alleen als middelpunten van kracht, zonder uitgebreidheid. Deze voorstelling was in den beginne geoorloofd, maar als eerste benadering. De latere onderzoekingen over diffusie en wrijving der gassen, hebben doen zien, dat wij ze veeleer als kleine lichamen beschouwen moeten; en ik vlei mij, dat mijne hierna mede te deelen uitkomsten deze waarheid op nieuw bevestigen zullen.

§ 33. De volgende weg kwam mij geschikt voor om den invloed te kunnen vinden, die het niet verwaarloozen van de afmetingen der molekulen op de formule uitoefent, welke het verband aangeeft tusschen volume, drukking en temperatuur.

De lengte van den gemiddelden weg der molekulen, is reeds vroeger door CLAUDIUS en MAXWELL berekend. Gaat men evenwel den aard hunner berekening na, dan zal men licht gewaar worden, dat zij de molekulen wel afmetingen toekennen in een vlak loodrecht op de richting der beweging, maar niet volgens die richting; men zou kunnen zeggen wel breedte, maar geen dikte. Of op een andere wijze zou men de vereenvoudiging, die zij in de berekening hebben gebracht, kunnen uitdrukken, door te zeggen, dat zij de dikte der molekulen verwaarloosd hebben ten opzichte van den gemiddelden weg. Daardoor hebben zij dien gemiddelden weg te groot aangegeven, evenals, wanneer men bij een bal, die tegen een wand geworpen wordt, voor den weg zou nemen, den afstand van het middelpunt in het begin der beweging tot aan den wand; terwijl die met den straal moet verminderd worden. Neemt men de dikte der molekulen wel in aanmerking, dan vindt men dus een korteren gemiddelden weg, en bijgevolg een naar evenredigheid grooter aantal botsingen. Maar dan moet ook de druk, die daaraan weerstand bieden kan, naar evenredigheid grooter genomen worden. Wij weten n.l. dat bij gegeven massa der molekulen en gegeven snelheid de druk evenredig is aan het aantal botsingen per tijdseenheid op de vlakteenheid ontvangen.

§ 34. Zoeken wij dus eerst een uitdrukking voor den gemiddelden weg, onder de boven aangegeven vereenvoudiging.

Zij V de snelheid van een bewegend molekuul, de anderen in rust gedacht, dan zal, zoo n voorstelt het aantal molekulen dat in de eenheid van volume bevat is, $V \pi s^2 n$ het aantal molekulen voorstellen, waartoe in den tijd van 1 sekonde, het bewegende molekuul nadert tot op afstanden, die s tot grootste waarde hebben. Dit is n. l. het aantal molekulen, bevat in een cilinder, die de richting van V tot as, V tot lengte en πs^2 tot grondvlak heeft. Zijn er onder dat aantal molekulen eenigen, die botsing te weeg brengen, dan zal dit wel invloed hebben op de richting van den weg, dien het bewegend molekuul verder volgt; maar zoo de botsende deeltjes geen dikte hebben, zal het aantal, dat tot binnen den afstand s nadert, geen verandering ondergaan. Alleen verkrijgt men daardoor verschillende cilindervormige stukken, die tot een cilinder van de vorige afmeting zouden kunnen worden achter elkander gelegd. Laat nu s den afstand voorstellen, waarop de centra der molekulen bij de botsing van elkander verwijderd zijn, dan zal $V \pi s^2 n$ het aantal botsingen voorstellen, dat in 1 sekonde zal plaats hebben, en zoo l den gemiddelden weg tusschen 2 botsingen voorstelt, zal $V \pi s^2 n l$ de weg in 1 sekonde en dus gelijk aan V zijn. Hieruit volgt

$$l = \frac{1}{\pi s^2 n}$$

Is λ de gemiddelde afstand der molekulen, kubische rangschikking der deeltjes gedacht, dan is $n \lambda^3$ gelijk aan het volume, dat wij gelijk aan de eenheid genomen hebben, en bijgevolg

$$l = \frac{\lambda^3}{\pi s^2}$$

Tot hertoe hebben wij slechts één molekuul laten bewegen, en de overigen stil gehouden. CLAUSIUS heeft aangetoond, dat als wij ook de andere molekulen laten bewegen, de gemiddelde weg slechts $\frac{3}{4}$ van den pas berekenden is, en dus

$$l_1 = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3} \pi s^2}$$

§ 35. Tot zoover komt dus onze uitkomst met die van CLAUSIUS overeen. Maar nu moeten wij dan ook beginnen na te gaan, in hoe ver de dikte der molekulen dien weg bekort. Waren al de stooten centraal, dan moest l_1 met den afstand, dien de centra der molekulen op het oogenblik van botsing hebben, verminderd worden.

Immers zoowel aan het begin van den weg, als aan het eind, gaat er de halve dikte van het molekuul als af te leggen weg verloren. In dat geval zou dus

$$l_2 = l_1 - s \text{ of } \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^3}{\frac{4}{3}\pi s^2}$$

of

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{\lambda^3 - \frac{4}{3}\pi s^3}{\lambda^3}$$

Neemt men nu in acht, dat $\frac{1}{2} s$ den straal van het hier bolvormig ondersteld molekuul voorstelt, en dat $n \lambda^3$ gelijk v het uitwendig volume, en dus ook $\frac{4}{3}\pi n s^3$ 8 maal het molekulaire volume voorstelt, dan verkrijgt men

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8 b_1}{v}$$

waarin b_1 het volume der molekulen is.

Maar de stooten zijn slechts bij uitzondering centraal, en dus moet l_1 gemiddeld met minder dan s verminderd worden. Met welk gedeelte van s ? Dat kunnen wij vinden uit de volgende beschouwing. Op het oogenblik van botsing is het middelpunt van het bewegend molekuul gelegen op het oppervlak van bol; uit het centrum van het tweede molekuul als middelpunt beschreven met een straal gelijk s . Denken wij dien bol door een vlak loodrecht op de bewegingsrichting, in twee gelijke deelen verdeeld. Bij den centralen stoot is het middelpunt van het bewegend molekuul op den grootsten afstand van dat vlak. Bij zijdelingsch langs elkander glijden daarentegen juist in dat vlak. Voor alle gevallen tusschen die twee als uitersten op de overige punten van het oppervlak van den halven bol. De verkorting van den weg is de afstand, waarop het middelpunt bij de botsing van dat middelvlak verwijderd is, en de gemiddelde vermindering van den gemiddelden weg is dus de gemiddelde ordinaat van dat halve bolvormig oppervlak. Maar daar bij de botsing de kans, dat het middelpunt een bepaald punt van het bolvormig oppervlak rake, voor alle punten van dat oppervlak even groot is, hebben wij de gemiddelde ordinaat te zoeken voor gelijke elementen van dat oppervlak, en niet zooals men lichtelijk zou kunnen meenen, voor gelijke elementen van het middelvlak. De waarde, die wij vinden moeten, is, als $d\omega$ een element van het oppervlak voorstelt, gelijk aan

$$\frac{\int z d\omega}{\int d\omega}$$

Dus dezelfde waarde, die men ook vindt, als men het zwaartepunt van de helft van een bolvormig oppervlak zoekt. Zonder verdere berekening weet men, dat dit ter halver hoogte van den straal ligt, daar de oppervlakken van schijven van gelijke dikte even groot zijn. En dus moet l_1 niet met s , maar met $\frac{1}{2}s$ verminderd worden. Noemen wij $l_1 - \frac{1}{2}s$ gelijk aan l_3 , dan is, volgens de hierboven aangenomen notatie

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}$$

Maar deze formule kan niet tot de uiterste grens van verdichting der stof worden toegepast. Vooreerst natuurlijk al niet als $v < 4b_1$, wanneer wij een negatieven gemiddelden weg zouden vinden. Maar reeds bij een grooter volume dan dit moeten wij deze formule verlaten. Wat wij vroeger l_1 genoemd hebben, n. l. den weg, dien de centra der molekulen zouden afleggen, ingeval er geen dikte der molekulen was, moet steeds grooter dan s zijn, anders kan er nimmer een centrale stoot plaats hebben, en vervalt dus onze formule. Dus reeds als $v < 8b_1$. Volgens den aard onzer berekening verstaan we door centralen stoot, dat, wat eigenlijk beter „tweevoudig centralen stoot” zou moeten genoemd worden; dat wil zeggen een weg, waarbij zoowel aan het begin, als aan het einde een centrale stoot plaats grijpt. Hoe beneden dat volume de waarde van den factor van b_1 zal afnemen, welke functie van het volume het zijn zal, is mij nog niet gelukt te vinden. Dat deze kleiner dan 4 zal worden, is door het wegvallen der centrale stooten en die, welke daarbij het dichtst vallen, duidelijk. Deze laatsten namelijk, zoo zij aanwezig zijn, dragen tot het groot zijn van den factor bij. Het laat zich echter ook verwachten, dat dan ook de dubbel rakende stooten wegvallen, zoodat dus de factor 4 niet zoo snel zal afnemen, als men zonder dit zou kunnen verwachten.

Schrijven wij voor $4b_1$ voortaan b , daardoor tot op zekere grens van verdichting 4 maal het molekulaire-volume verstaande, en daar buiten een minder aantal malen, dan is het licht in te zien, dat onze vroegere formule

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N + N_1) v \quad (\alpha)$$

veranderd moet worden in

$$\Sigma \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} (N' + N_1')(v - b) \quad (\beta)$$

Immers, volgens onze vroegere opmerking moet de druk evenredig met het aantal stooten of omgekeerd evenredig met den gemiddelden weg zijn. Den gemiddelden weg vinden wij $\frac{v}{v-b}$ maal kleiner dan in de onderstelling, volgens welke (α) berekend is. Dus moet de druk $(N' + N_1')$ ook $\frac{v}{v-b}$ maal grooter zijn dan $(N + N_1)$ of $\frac{N' + N_1'}{N + N_1} = \frac{v}{v-b}$ en daaruit (β).

ZEVENDE HOOFDSTUK

[The following text is extremely faint and largely illegible. It appears to be the beginning of a chapter or section, possibly containing a title and introductory text.]

ZEVENDE HOOFDSTUK.

Betrekking tusschen den molekulairen druk en het volume.

§ 36. Zoo in de formule (β) N^1 den uitwendigen druk voorstelt, is, volgens hetgeen wij vroeger hebben gezien, N_1^1 de kracht waarmede de vlakteenheid van de grenslaag naar binnen wordt getrokken. N_1^1 zal, behalve van de soort stof, ook van den graad der verdichting afhangen. Wij zullen er nu toe overgaan om te onderzoeken, welke functie N_1^1 van het volume zijn moet.

Denken wij ons daartoe een oneindig dun zuiltje in de oppervlaktelaag, en beschouwen wij beneden de laag binnen de stof een zoo groot deel der ruimte als noodig is om geen enkel molekuul buiten te sluiten, dat nog attractie op het zuiltje uit kan oefenen. Was er in dat deel der ruimte slechts een molekuul voorhanden, en stond dat op een aangewezen punt der ruimte stil, dan zouden wij die plaats moeten kennen en den aard der krachtsfunctie om over de daardoor uitgeoefende attractie te kunnen oordeelen. Maar beweegt dit deeltje en kan het alle deelen der beschouwde ruimte evenzeer vullen, dan vervalt voor een groot gedeelte de moeielijkheid; dan kunnen wij zeggen, dat de door dat eene molekuul uitgeoefende attractie de middenwaarde is, van al de attracties die het zou uitoefenen, als het beurtelings alle mogelijke posities binnen de aangewezen ruimte innam. Is er een tweede deeltje tegelijk met dat eerste binnen de aangewezen ruimte aanwezig, dan geldt voor dit dezelfde redeneering. In het kort, de attractie door de stof, binnen zeker tijdsverloop in die ruimte aanwezig, uitgeoefend, is evenredig aan de

hoeveelheid of evenredig aan de densiteit. Maar hetzelfde zal gelden voor de molekulen in het door ons beschouwde deel van het oppervlak aanwezig, zoodat de door ons gezochte attractie evenredig zal zijn aan de 2^{de} macht der densiteit, of omgekeerd evenredig aan de tweede macht van het volume. Wij leeren hieruit vooreerst, dat wij bij bewegende deeltjes tot dezelfde uitkomst geraken, als wanneer wij de stof, zooals bij het integreeren ondersteld wordt, continue verdeeld denken. Maar verder ook, dat er dan ook geen spraak kan zijn van gassen, waarbij geen moleculaire werking aanwezig is. Die aantrekking, welke de grenslaag ondervindt, kan gering worden bij zeer groot volume; zelfs kan, als wij de deeltjes plotseling in rust konden brengen, geen enkel deeltje op een ander aantrekkelijk werken en toch zou, zoo wij de beweging weer toelaten, een middenwaarde gevonden worden voor de kracht, waarmede de grenslaag naar binnen wordt getrokken. Binnen in de massa hebben wij vroeger de krachten weggelaten, toen wij den invloed der beweging op die krachten nog niet in rekening brachten. Dit mogen wij nu evenzeer doen, daar op zeker bepaald punt der inwendige ruimte, binnen zeker tijdsverloop evenveel positieve als negatieve krachten te wachten zijn, en voor al de punten dier ruimte de som der momenten dus gelijk nul zal zijn. Bij gevolg wordt onze bewegingsvergelijking, zoo p den uitwendigen druk, v het volume, b eenige malen het molekulaire-volume, en a de specifieke attractie voorstelt.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \Sigma \frac{1}{3} m V^2 \quad (\gamma)$$

Daar $\Sigma \frac{1}{3} m V^2$ met wat men gewoonlijk door temperatuur verstaat toeneemt, zullen wij daarvoor in de plaats schrijven

$$\Sigma \frac{1}{3} m V_0^2 (1 + \alpha t)$$

Volgens deze schrijfwijze verstaan we dus door α het honderdste gedeelte van de vermeerdering in levende kracht, welke de progressieve beweging der molekulen van een lichaam ondergaat, als het lichaam van het vriespunt tot het kookpunt van water verwarmd wordt, mits dit lichaam oorspronkelijk een hoeveelheid levende kracht bezit gelijk aan de eenheid. Even goed ligt de definitie van temperatuur in deze schrijfwijze opgesloten.

Hadden wij niet alleen de levende kracht der progressieve bewe-

ging, maar de totale hoeveelheid in het oog gehouden, dan hadden we voor α dezelfde waarde gevonden; mits we mogen aannemen, dat de verhouding tusschen die twee hoeveelheden voor een bepaalde stof een onveranderlijk getal is, welke ook de densiteit der stof is; iets wat waarschijnlijk heeft, maar nog niet is kunnen bewezen worden. Zoo wij onze formule (γ) voor alle graden van densiteit toepassen, dus zoowel als de stof een gas, als wanneer het een vloeistof genoemd wordt, onderstellen wij dus bij onze bepaling van α , dat de levende kracht der progressieve beweging onafhankelijk is van de densiteit; dus dat een molekule water en een molekule damp van 0 graden even grootte snelheid van progressieve beweging hebben. En deze onderstelling heeft zeker nog hooger graden van waarschijnlijkheid, dan die, waarbij de totale hoeveelheid gelijk beschouwd wordt.

Later zullen wij door voorbeelden de juistheid van onze vergelijking ook bij vloeistoffen aantonen, en daardoor de hierboven gegeven definitie van α rechtvaardigen. De vergelijking (γ) kan dus onder de volgende gedaante geschreven worden

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) (\delta)$$

ACHTSTE HOOFDSTUK.

Toepassingen der isothermische lijn.

a. *De spanningscoëfficiënt.*

§ 37. Voor wij overgaan tot het onderzoek, in hoever vergelijking (*J*), door de waarneming bevestigd wordt, moeten wij zien of onze constanten *a* en *b* voor een zelfde stof van *t* afhangen. Dat *a* niet van *t* afhangt, is volgens de beteekenis zeker. Ten minste zoo we die attractie niet de vreemde eigenschap willen toekennen, om een temperatuursfunctie te zijn. Maar omtrent *b* zijn we in dit opzicht niet zoo zeker. Zijn de molekulen van een stof bij hooger temperatuur grooter? of liever, de grenzen van het molekuul, tot hoe ver een botsend molekuul het naderen kan, hangen die van de temperatuur af? In de onzekerheid, welk antwoord hierop te geven, en in elk geval hoe groot van die mogelijke uitzetting de invloed kan zijn, heb ik dien verwaarloosd. Later onderzoek moet leeren, in hoever daardoor een fout is begaan.

Daar in de formule *v* in den meest ingewikkelden vorm voorkomt, zal dus het eerst voor de hand liggen, zulke veranderingen met het aggregaat te doen plaats hebben, waarbij *v* standvastig blijft. Denken wij dus de stof eerst bij nul graden, en later bij *t* graden, en onderzoeken wij, hoe de spanning in het tweede geval is genomen.

Wij vinden dan

$$\left(p_t + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b) = R(1+\alpha t)$$

en

$$\left(p_0 + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b) = R$$

of tot verschil

$$(p_t - p_0)(v-b) = R \alpha t$$

of

$$\frac{p_t - p_0}{p_0} = \left\{1 + \frac{\alpha}{p_0 v^2}\right\} \alpha t \quad (\text{A})$$

of in het algemeen

$$\frac{p_{t_2} - p_{t_1}}{p_0} = \left\{1 + \frac{\alpha}{p_0 v^2}\right\} \alpha (t_2 - t_1) \dots \dots \dots (\text{B})$$

Noemen wij $\frac{p_t - p_0}{p_0 t}$ de spanningscoëfficiënt, en stellen wij die door α_p voor, dan is

$$\alpha_p = \left\{1 + \frac{\alpha}{p_0 v^2}\right\} \alpha$$

§ 38. Deze vergelijking geeft aanleiding tot twee belangrijke opmerkingen.

Vooreerst komt in het tweede lid, daar v standvastig gehouden wordt, bij gelijken oorspronkelijken druk, of gelijke oorspronkelijke densiteit, niets voor dat van t afhangt. Dus „bij dezelfde densiteitstoestand der stof is de spanningscoëfficiënt onafhankelijk van den graad, waartoe die stof verwarmd wordt.” Er is dus in dat geval geen sprake van gemiddelde spanningscoëfficiënt tusschen 0 en t graden. Dus moet bij standvastig volume de spanning der stof een eenvoudige temperatuurmaat opleveren. Dit is het gevolg van onze vergelijking, maar in hoever wordt dit door de ervaring bevestigd? Een onderzoek van REGNAULT, de vergelijkbaarheid van verschillende luchtthermometers betreffende, staat ons ten dienste voor dit onderzoek ¹⁾. REGNAULT vindt dat luchtthermometers, met verschillende gassen gevuld, koolzuur niet uitgezonderd, gelijk gaan, zelfs tot boven 300°. Maar een thermometer met zwaveligzuur gevuld, en die bij 0 en ongeveer 100° gelijk was met een luchtthermome-

¹⁾ Mém. de l'Acad. T. XXI, pag. 180 enz.

ter, ging boven 100° voortdurend lager wijzen. Het besluit van REGNAULT is dan ook, dat luchtthermometers met verschillende gassen mogen gevuld worden, mits men voor elk zijn eigen spanningscoëfficiënt in rekening bringe; maar dat zwaveligzuur moet uitgesloten worden, omdat de spanningscoëfficiënt met de temperatuur afneemt. Ziedaar dus een besliste tegenspraak van een der billijkste verwachtingen, welke wij volgens onze vergelijking mochten koesteren.

En menigmaal vindt men dan ook het omgekeerde, als meer te verwachten, voorgesteld. 't Is waar, zelden vindt men scherp geformuleerde uitspraken; maar de vaak uitgesproken stelling, dat „verhooging van temperatuur een gas meer den ideaal-gastoestand doet naderen,” wat beteekent zij anders, dan dat men verwacht, dat de spanningscoëfficiënt bij hoogere temperatuur kleiner en kleiner zal worden, en een limietwaarde naderen, welke men aan ideaalgassen als eigen denkt?

Ik kan niet ontkennen, dat dit gedrag van zwaveligzuur mij in den beginne met eenige bekommring vervulde. Immers zoo er niet duidelijk een oorzaak voor die afwijking aan te wijzen is, dan zou ik mijn stelling, dat verhooging van temperatuur een gas of damp dien zoogenaamden ideaaltoestand niet nader kan brengen, niet kunnen volhouden, en daarmede zou ook de gegeven vergelijking omgeworpen zijn. Ik overwoog dan ook alles, wat bij hooger temperatuur oorzaak kan worden ter vermindering der spanning. Immers een zoodanige oorzaak schijnt bij zwaveligzuur werkzaam te zijn. Maar het zal niet gemakkelijk vallen, een dusdanige oorzaak te vinden. Men kan de zaak evenwel anders opvatten, en vragen: was er ook bij lagere temperatuur een oorzaak, die de spanning vermeerderde, meer dan de temperatuursverhooging eischt? En een dergelijke is wel te vinden. Er kan n. l. bij lage temperatuur gas op de wanden verdicht zijn geweest, dat gaandeweg of op eens de wand verliet, en dus, daar de hoeveelheid gas daardoor toenam, een oorzaak was, waardoor in het begin de spanningscoëfficiënt te groot werd gevonden. Dat dit nog niet verklaarde verschijnsel werkelijk dikwijls plaats grijpt, is reeds vroeger door POUILLET opgemerkt bij platinawanden, en in den laatsten tijd op nieuw bevestigd door HERRIG bij zijn onderzoek over ether en alcohol damp enz. in glazen vaten. Het kan ook zijn, dat bij lagere temperatuur een deel der aanwezige molekulen is saamgevallen, hetzij door vereeniging

van twee molekulen tot een, of door gedeeltelijke condensatie. Ook in dat geval moet door de splitsing tot enkelvoudige molekulen, zolang dit duurde, de spanningscoëfficiënt te groot gevonden worden. Heeft een dier beide mogelijke gevallen werkelijk plaats gegrepen, dan moet men niet zeggen dat bij hoogere temperatuur de spanningscoëfficiënt te klein gevonden wordt, maar dat zij in den beginne te groot werd gevonden. En dat dit ook werkelijk het geval is, blijkt overtuigend uit het volgende. Het is n. l. te verwachten, dat in dat geval, bij zekere temperatuur, het op de wanden verdichte gas de wand geheel zal hebben verlaten, of de saamgevallen molekulen geheel tot enkelvoudige zullen zijn gesplitst. Van dat oogenblik af is er een onveranderlijke hoeveelheid in een onveranderlijke ruimte. En dan moet de spanningscoëfficiënt standvastig zijn. Nu geeft REGNAULT wel op, dat dit niet het geval is, maar dat zij voortdurend afneemt; zoodat, als zij tusschen 0 en 98°,12 gelijk is aan 0,0038251, zij tusschen 0 en 310°,31 tot de waarde 0,0037893 is afgedaald, terwijl hij de verwachting uitsprekt, dat nu de gemiddelde coëfficiënt reeds zoo sterk afneemt, de ware nog veel sterker zal verminderen. Maar deze verwachting is geheel verkeerd. Zoekt men de waarde van die ware coëfficiënt volgens REGNAULT's proeven, en niet die van de gemiddelde, dan blijkt dat van af 98°,12, waarop de beide thermometers samengingen, een onveranderlijke kleinere coëfficiënt geheerscht heeft. En de standvastigheid van α_p boven 98°,12 blijkt zoo volkomen te zijn, dat er grootere overeenstemming te brengen is in den gang dier beide thermometers, dan bij eenige andere door REGNAULT onderzochte.

Een eenvoudige berekening zal dit aantoonen. Zij t de temperatuur, tot waarop de beide thermometers samengingen, en ϵ_p de spanningscoëfficiënt, die tusschen 0 en t voor zwaveligzuur is aangenomen, dan is $\frac{P_t - P_0}{P_0} = \epsilon_p t$ (1). Toont de zwaveligzuurthermometer later een spanning P^1 , dan wordt de temperatuur t^1 berekend uit $\frac{P^1 - P_0}{P_0 \epsilon_p} = t^1$ (2). Maar indien daarentegen α_p de spanningscoëfficiënt is voor alle boven t liggende temperaturen, dan is t^1 niet de ware temperatuur, maar t_1 , volgens onze vroegere vergelijking (B) berekend uit

$$\frac{P^1 - P_t}{P_0} = \alpha_p (t_1 - t)$$

Trekt men (1) van (2) af, dan vindt men

$$\frac{P^1 - P_t}{P_0} = \epsilon_p (t^1 - t)$$

of

$$\epsilon_p (t^1 - t) = \alpha_p (t_1 - t)$$

of

$$\frac{\alpha_p}{\epsilon_p} = \frac{t^1 - t}{t_1 - t} \quad (3)$$

In deze vergelijking stellen t^1 en t_1 de beide temperaturen voor, die de zwaveligzuur-thermometer en de luchtthermometer gelijktijdig aanwijzen. Omgekeerd veroorlooft (3) ook, als ϵ_p gevonden is, uit t^1 de waarde van t_1 te berekenen. Neemt men nu voor α_p de waarde 0,0037725, dan vindt men uit (3) de volgende temperaturen voor den zwaveligzuur-thermometer. Daarnaevens staan de temperaturen van den luchtthermometer, en in de derde rij de verschillen.

Berekend.	Waargenomen.	Vershil.
98°12	98°12	0
102°44	102°45	- 0,01
185°39	185°42	- 0,03
257°10	257°17	- 0,07
299°94	299°90	+ 0,04
310°31	310°31	0

Deze verschillen zijn kleiner, dan ergens anders bij REGNAULT. 't Is alsof, bij de verrassende afwijking der beide thermometers, REGNAULT scherper heeft waargenomen, dan in de gevallen, waarbij overeenstemming in den gang plaats had.

Nog een tweede reeks waarnemingen van REGNAULT stelt ons tot een dergelijk onderzoek in staat, en wel die, waarbij de gang van een thermometer, gevuld met zwaveligzuur van mindere spanning, met zijn normaalthermometer vergeleken wordt. Volgens onze formule

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{a}{p_0 v^2} \right\} \alpha$$

is, (straks komen wij hierop nader terug) bij mindere densiteit der stof, ook α_p kleiner.

REGNAULT vond bij dien tweeden thermometer overeenstemming tot bij 97°56, als hij voor ϵ_p aannam de waarde 0,003794. Behandelen wij deze reeks evenals de voorgaande, en nemen we α_p gelijk

aan 0,0037438, dan verkrijgen we de volgende berekende en waargenomen temperaturen.

Berekend.	Waargenomen.	Vershil.
97,56	97,56	0
137,30	137,24	0,06
195,50	195,42	0,08
228,31	228,16	0,15
229,38	229,38	0
260,89	260,84	0,05
320,67	320,68	— 0.01

Ook deze verschillen zijn kleiner, dan bij andere thermometers, waarbij REGNAULT zelf tot gelijkheid in den gang besluit. Men merke op dat, wat geheel tot steun van onze verklaring strekt, de temperatuur, waarop α_p begint, voor beide thermometers dezelfde is, en dat het verschil van ϵ_p en α_p voor beiden gelijk is. Bij de eerste reeks is dit verschil = 0,000052. Bij de tweede reeks gelijk aan 0,0000502. Wat is de beteekenis van de gelijkheid dier verschillen?

Noemen wij, om die beteekenis te vinden, P_1 de spanning, die in den toestel heerschte op het oogenblik, dat α_p begon, dus bij de temperatuur t , en P_t de spanning, die er geheerscht zou hebben als er bij de verwarming van 0 tot t , geen gas bij gekomen was, dan is

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0} = \epsilon_p t$$

en

$$\frac{P_t - P_0}{P_0} = \alpha_p t$$

of

$$\frac{P_1 - P_t}{P_0} = (\epsilon_p - \alpha_p) t$$

Voor beide thermometers is het tweede lid der laatste vergelijking even groot, en dus ook het eerste lid. Maar de beteekenis van de gelijkheid van de eerste leden der vergelijking is, dat de hoeveelheid, die in beide thermometers tusschen 0 en t er bij gekomen is, evenredig is aan de oorspronkelijke hoeveelheid. Is er een dusdanige werking der wanden aan te nemen? Daar wij den aard dier werking niet kennen, laat zich dit niet met zekerheid voor onmogelijk verklaren. Maar was de oorzaak gelegen in splitsing van saamgevalen molekulen of verdamping van een gecondenseerd gedeelte, dan liet zich

deze uitkomst *à priori* verwachten. Bij een bepaalde temperatuur zal n. l. een bepaald gedeelte der aanwezige molekulen deze werking ondervinden. In dit geval bij 0 graden ongeveer 0,004.

Ik heb dit iets uitvoeriger uitgewerkt, vooreerst om opmerzaam te maken op de afwijkingen, die nog, zelfs al wordt de juistheid onzer theorie erkend, ter opsporing overblijven; en ten tweede om behoedzaamheid te leeren in het toekennen eener spanningscoëfficiënt aan een stof. Was toch zwaveligzuur alleen tot 100 graden onderzocht, dan zouden we een te groote spanningscoëfficiënt aannemen. En eindelijk omdat ik, in dit bij den eersten oogopslag met deze theorie in strijd zijnde verschijnsel, een verrassende bevestiging meen te zien van de juistheid mijner verwachtingen. Ten minste is het alleen te wijten aan de standvastigheid van α_p , uit de gegeven formule afgeleid, dat ik, *à priori* overtuigd, deze heb gevonden.

§ 39. Een tweede belangrijke opmerking, die uit

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{\alpha}{p_0 v^2} \right\} \alpha$$

voortvloeit, is de afhankelijkheid van α_p van de densiteit der stof. Voor alle stoffen is $\alpha_p > \alpha$; en dit verschil is te grooter, naarmate α grooter is, maar ook naarmate p_0 grooter, of de densiteit grooter is. Wij hebben, zooals wij later zien zullen, reden om aan te nemen, dat bij waterstofgas α onmerkbaar klein is; zoodat α_p voor waterstofgas gelijk kan gesteld worden met α . Dit geeft ons het middel aan de hand, α te bepalen. Daar alle proeven van REGNAULT en MAGNUS voor de spanningscoëfficiënt van waterstofgas geen volkomen overeenkomst opleveren, zijn wij daartoe niet volkomen in staat; maar de waarde 0,00366 voor α zal zeer weinig van de juiste waarde kunnen verschillen. Wij kunnen onze onderstelling, dat α voor waterstofgas gelijk 0 kan gesteld worden, toetsen aan een reeks waarnemingen van REGNAULT, waarbij hij zich ten doel stelde, α_p bij verschillende densiteiten te onderzoeken. Is α gelijk 0, dan moet α_p bij elke densiteit der stof gelijk gevonden worden. REGNAULT kwam dan ook (Mém. de l'Acad. XXI, pag. 116) tot het besluit, dat bij 1 en bij 4 atmosferen oorspronkelijke spanning, geen verschil te bespeuren was. Dit is de eenige stof, waarbij hij tot dergelijke nitkomst kwam.

Een dergelijk onderzoek van REGNAULT voor koolzuur toont duidelijk, dat α voor die stof een zeer merkbare waarde heeft. Was

het om een scherpe bepaling voor a te doen, dan zou de vergelijking

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{a}{p_0 v^2} \right\} \alpha$$

moeten beschouwd worden in verband met

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R (1 + \alpha t)$$

om daaruit het product $p_0 v^2$ op te maken. Maar dan zou ook b reeds bekend moeten zijn. De proeven zelfs van REGNAULT laten die scherpe bepaling evenwel niet toe. Immers zoo lang nog verschillen voorkomen in α_p bij dezelfde densiteit der stof, als zulks onder anderen voor koolzuur bij 1 atmosfeer drukking het geval is: $\alpha_p = 0,0036856$ ¹⁾ en $\alpha_p = 0,003695$ ²⁾, kunnen wij geen overeenstemming hopen. Daar het dus slechts om een benaderde waarde te doen kan zijn, kunnen wij voor α_p bij niet al te grooten graad van verdichting, nagenoeg schrijven

$$\alpha_p = \{ 1 + a p_0 \} \alpha$$

een vergelijking, waarin uitgedrukt staat, dat de vermeerdering in spanningscoëfficiënt nagenoeg evenredig zal zijn met de densiteit. Een nauwkeuriger bepaling van a geeft de vergelijking, als wij ze onder den volgende vorm schrijven

$$\alpha_p = \left\{ 1 + \frac{a p_0}{p_0^2 v_0^2} \right\} \alpha$$

Door het onderzoek van REGNAULT, of koolzuur de wet van BOYLE volgt, weten we n. l. hoeveel maal het product van p_0 en v_0 bij hoogere spanning kleiner wordt.

Nemen we als eenheid van druk den druk van 1 meter kwik, en als eenheid van volume het volume van 1 kilogram, bij 0 graden onder dien druk. Dan vinden we voor a de volgende waarden.

Bij 0,758 meter uit de twee met verschillende methoden gevonden α_p

	$a = 0,0099$	$a = 0,0125$
Bij 0,901	$a = 0,0103$	
„ 1,742	$a = 0,013$	
„ 3,589	$a = 0,015$	

¹⁾ Mém. XXI, pag. 112.

²⁾ Mém. XXI, pag. 182.

De groote verschillen in deze waarden, weet ik niet waaraan toe te schrijven. REGNAULT vergenoegt zich in dit geval ook met de resultaten slechts op te geven. Iets wat bij weinigen zijner proeven het geval is. Uit volgende onderzoekingen zal blijken, dat, als wij a voor die eenheden = 0,0115 nemen, wij het geheele gedrag van koolzuur zullen kunnen verklaren. Dit getal wil zeggen, dat als koolzuur een volume inneemt gelijk aan dat, hetwelk het bij 0 graad en bij 1 meter druk inneemt, de kracht, waarmede de grenslaag naar binnen getrokken wordt, gelijk staat met een gewicht van 0,0115 meter kwik.

Ook de twee vroeger gevonden waarden van α_p bij zwaveligzuur van verschillende densiteit, 0,0037725 bij een druk van 0,7515 meter, en 0,0037438 bij een druk van 0,5887 meter, stellen ons in staat, om de juistheid van de gegeven formule voor α_p te onderzoeken. De benaderde waarde voor a bij zwaveligzuur-gas, vinden wij uit het eerste gegeven gelijk aan 0,040, en uit het tweede gelijk aan 0,039. Van de waarde voor zwaveligzuur, die we eerst van de belangrijkste der mogelijke fouten hadden ontdaan, waren we vrij zeker; we konden dus hier ook goede overeenkomst in de waarde voor a verwachten.

Het onderzoek naar de waarde van a bij lucht geeft tot de volgende opmerkingen aanleiding.

Neemt men de spanningscoëfficiënten, welke REGNAULT (Mém. de l'Acad. XXI, pag. 110) voor hoogere drukking dan 1 atmosfeer opgeeft, dan vindt men de volgende waarden voor a :

Druk.	Spanningscoëfficiënt.	a .
3,655 meter.	0,0037091	0,0037
2,144	0,0036894	0,0038
1,692	0,003680	0,0033
1,678	0,003676	0,0025
0,76	0,003665	0,0017

De drie eerste waarden zijn bevredigend, de twee laatsten wijken sterk af. Maar men behoeft de vierde der opgegeven spanningscoëfficiënten slechts gelijk aan 0,0036786 te nemen, om a weder gelijk aan 0,0033 te vinden. Bij den druk van 1,678 meter deelt REGNAULT ook slechts twee waarnemingen mede, waarvan de eerste 0,0036734 en de andere de door mij gekozen waarde voor α_p is. Men ziet, wat trouwens veelal plaats vindt, maar vooral bij kleinere drukkingen, dat REGNAULT's opgaven groote verschillen in de 6^{de} decimaal be-

vatten. Zoolang dus door kleine veranderingen in die decimaal, de waarde van a gelijk kan gevonden worden, kunnen REGNAULT's opgaven niet tegen de voorgestelde formule pleiten. Later zal blijken, dat er grond bestaat, voor a de waarde 0,0037 aan te nemen.

De spanningscoëfficiënten voor drukkingen kleiner dan 1 atmosfeer, welke REGNAULT opgeeft, en die tot 0,0036482 dalen, genieten zelfs bij REGNAULT weinig vertrouwen. Hij neemt toch zelf als limietwaarde voor a_p voor steeds afnemende densiteit (Mém. XXVI, pag. 571) de waarde 0,00366 aan. Trouwens de reeks van proeven, waaruit REGNAULT de waarde 0,0036482 opmaakt, bevat onder anderen de waarde 0,0036639.

b. *De samendrukking der gassen.*

§ 40. Tot hertoe hebben wij v constant gelaten. Wij zullen nu t standvastig nemen, en onderzoeken of de betrekking tusschen v en p , die de formule

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + at)$$

bevat, door de ondervinding wordt bevestigd. Gebruiken wij daartoe de uitkomsten, door REGNAULT verkregen bij zijn onderzoek omtrent de wet van BOYLE.

Vooreerst voor atmosferische lucht.

De wijze, waarop REGNAULT dit onderzoek heeft verricht, is bekend. Hij bepaalde er zich toe het quotient $\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$ bij verschillende oorspronkelijke drukkingen te zoeken voor het geval, dat hij het volume nagenoeg op de helft terugbracht. Uit die uitkomsten een wet op te maken, valt niet gemakkelijk. REGNAULT bepaalde zich tot het zoeken eener empirische formule, die evenwel, vooral voor hooge drukkingen, geen voldoende overeenkomst vertoont met de waarnemingen. Deze formule heeft de volgende gedaante

$$p v = 1 - A \left(\frac{1-v}{v}\right) + B \left(\frac{1-v}{v}\right)^2$$

of

$$p v = (1 + A + B) - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2}$$

Nu kunnen wij, zoo wij, even als REGNAULT, een meter kwikdruk als eenheid van druk, en het volume onder die drukking bij 0 gra-

den als eenheid van volume aannemen, onze formule aldus schrijven :

$$p v = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) - \frac{a}{v} + \frac{a b}{v^2} + b p$$

Bij kleine drukkingen, waarbij in plaats van p nog zonder groote fout $\frac{1}{v}$ kan geschreven worden, valt dus de empirische formule

van REGNAULT geheel met de onze samen. De waarde $A + 2 B$ van REGNAULT zal ons dus een benaderde waarde van $(a - b)$ verschaffen. Die waarde is nagenoeg 0,0011. Met de vroeger voor a aangenomen waarde 0,0037, geeft dit voor b de waarde 0,0026. Beantwoordde REGNAULT's empirische formule geheel aan de uitkomst der proeven, dan moet het product van a en b ten naaste bij zijn waarde B opleveren. Deze bedraagt 0,0000194, terwijl ons product daarvan slechts de helft bedraagt. Onze formule geeft dus een hogere samendrukbaarheid te kennen dan die van REGNAULT. Maar als men voor den hoogsten druk, waarbij hij heeft waargenomen, zijn formule toepast, vindt men dan ook dat lucht werkelijk meer samendrukbaar is. De hierboven opgegeven constanten geven echter een eenigsints te hooge samendrukbaarheid aan. Een lichte wijziging zou ze beter met de waarnemingen doen sluiten. De nauwkeurigste waarden evenwel te vinden, eischt een langwijlige berekening, die ik later waarschijnlijk ondernemen zal, maar waartoe mij tot hiertoe de tijd heeft ontbroken.

§ 41. Reeds vroeger hebben wij bij waterstof, uit de onafhankelijkheid van α_p van de densiteit, het besluit moeten trekken, dat bij die stof a geen merkbare waarde bezit. REGNAULT's onderzoek omtrent de samendrukbaarheid bij standvastige temperatuur bevestigt dit volkomen. Voor waterstof wordt onze formule dus eenvoudiger en wel

$$p(v - b) = (1 - b)(1 + \alpha t)$$

of

$$p v = (1 - b)(1 + \alpha t) + b p$$

en dus

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = \frac{(1 - b)(1 + \alpha t) + b p}{(1 - b)(1 + \alpha t) + b p_1}$$

Is p_1 de hogere druk, dan is de noemer grooter dan de teller, en bijgevolg het product $p_1 v_1$ grooter dan $p v$.

Zoo vindt REGNAULT (Mém. XXI, pag. 394) als $p = 2,211$ en $p_1 = 4,431$ bij een temperatuur van 4,4 graden

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = 0,998584.$$

Hieruit volgt voor b de waarde 0,00065. En als $p_2 = 10,715$ meter werd

$$\frac{p v}{p_2 v_2} = 0,994676.$$

Hieruit volgt evenzeer b gelijk aan 0,00065. Voor al de waarnemingen van REGNAULT over waterstof de berekende waarde voor b op te geven, zou weinig nut opleveren. Daarvoor stemmen te dikwijls zijn waarnemingen niet met elkander overeen.

Om hiervan een voorbeeld te geven.

Zoo vindt men door combinatie van N^o 24 en 25 als de twee drukkingen 9,176 en 18,490 meter bedragen, voor de verhouding $\frac{p v}{p_1 v_1}$ de waarde 0,992933, en door combinatie van N^o 31 en 32 bij op zeer weinig na dezelfde drukkingen, de waarde 0,993618. De eene waarde geeft voor b 0,00077, de tweede daarentegen weder 0,00065. De uitersten der waarden van b zijn 0,0005 en 0,0008. De gemiddelde van een groot aantal zijner waarnemingen is 0,00069.

Onze uitkomst wil dus zeggen, dat de molekulen, bevat in 1 vol. waterstof van 0 graad, en onder een druk van 1 meter kwik, slechts het $\frac{0,00065}{4}$ van die ruimte innemen. Daar wij voor lucht $b = 0,0026$

vonden, vallen dus de luchtmoleculen nagenoeg 4 maal zoo groot uit als die van waterstof. Misschien had men deze kleiner gewacht. Nemen we in aanmerking dat de zuurstofmolekulen 16, en de stikstofmolekulen 14 maal meer wegen dan die van waterstof, dan zou men al licht geneigd zijn, ook die verhouding voor de volumina te wachten. Men neme evenwel in aanmerking, dat het hier berekend volume niet hetzelfde is, als dat wat door de atomen, in het molekuul voorhanden, wordt ingenomen. Immers ook het molekuul is weder een aggregaat, bestaande uit stof en ledige ruimte. Mogten we uit deze twee voorbeelden een algemeen besluit vormen, dan zou het zijn, dat de molekulairvolumes evenredig zijn aan den vierkantswortel uit het gewicht. De uitkomst die we voor koolzuur zullen vinden, verdraagt zich zeer goed met dezen regel.

Hier zij mij de volgende opmerking vergund. De hier voor waterstof gevonden uitkomst leert ons, hoe willekeurig het algemeen

heerschend denkbeeld is over ideaal-gassen. Dit moeten dan gassen zijn, die de wet van BOYLE en GAY-LUSSAC volkomen volgen. Maar hier zien we, dat het meest volkomen gas, dat waarbij geen noemenswaardige attractie heerscht, noodwendig van die wet moest afwijken. Dat denkbeeld van ideaalgassen zou dus om verwezenlijkt te kunnen worden stof eischen, die de eenige wezenlijke eigenschap van stof, het innemen van ruimte, zou missen. Ja, zoo men een stof had, die binnen zekere grenzen van dichtheid, de wet van BOYLE volgde, dan zou dit alleen daaruit voortvloeien, dat de waarden van a en b slechts weinig verschilden. En zoogenaamde ideaalgassen zouden dus zulke zijn, waarbij de constante van het molekulaïrvolume gelijk was aan de specifieke attractie. Een definitie, die niemand van totale willekeur zal willen vrij pleiten. REGNAULT had dan ook recht, om, toen hij deze afwijking van waterstof had aangetoond, eenigsints ironisch te zeggen, dat als de wet van BOYLE het criterium moet zijn, waarmede men het volkomen of niet volkomen zijn van gassen moet onderzoeken, waterstof een „gaz plus que parfait” zijn zou.

§ 42. Een onderzoek omtrent de samendrukbaarheid van koolzuur, op gelijke wijze als hiervoor voor lucht gevoerd, levert ons als verschil van a en b de waarde 0,0085. Als waarschijnlijke waarde van a hebben we 0,0115 en dus voor b 0,003. Zoodat de formule voor koolzuur aldus wordt:

$$\left(p + \frac{0,0115}{v^2}\right)(v - 0,003) = 1,00846(1 + at).$$

Deze formule geeft de samendrukbaarheid veel beter terug dan de empirische van REGNAULT. Uit de vele proeven, waaraan we ze toetsen kunnen, kies ik bijv. de 9^{de} reeks, tegelijk als voorbeeld op welke wijze de formule het gemakkelijkst getoetst wordt.

Bij die reeks was de oorspronkelijke druk ongeveer 8,4 meter; terwijl het volume bij eenige proeven tot op de helft, bij anderen tot op het $\frac{1}{2,87}$ gedeelte teruggebracht werd.

Die oorspronkelijke druk van 8,4 meter behoort volgens onze formule bij een volume gelijk $\frac{1}{3}$. Of nauwkeuriger — bij een volume gelijk $\frac{1}{3}$ behoort volgens de formule een druk gelijk aan 8,509 meter.

Of volgens deze tabel

	Vol.	Berekende druk.	V P.
(1)	$\frac{1}{9}$	8,509	$\frac{8,509}{9}$
(2)	$\frac{1}{18}$	15,694	$\frac{15,694}{9 \times 2}$
(3)	$\frac{1}{9 \times 2,87}$	20,905	$\frac{20,905}{9 \times 2,87}$
	Berekende verhouding.		Waargenomen verhouding.
	(1) 1,0844		1,0845
	(2)		
	(1) 1,1673		1,1694) afwisselende
	(3)		1,1666) waarden.

Met $b = 0,003$ geven de verschillende seriën van REGNAULT de volgende benaderde waarden voor a

0,0127
0,0114
0,0115
0,0107
0,0120
0,0113
0,0116
0,0111
0,0116

Sluit men de eerste buiten, die, daar ze bij den geringsten druk is gevonden, de minste kansen van zekerheid aanbiedt, dan vindt men voor a de waarde 0,0114.

c. De uitzettingscoëfficiënt.

§ 43. De twee veranderingen, die wij tot hiertoe een gas hebben laten ondergaan, hebben ons gediend om a en b te berekenen. In de overige veranderingen, die wij nog kunnen toelaten, hebben wij een contrôle over den graad van nauwkeurigheid, waarmede zij bepaald zijn.

Van die overige veranderingen is de verwarming bij standvastigen druk wel degeen, die het meest voor de hand ligt en het meest is toegepast geworden. Noemen wij in dat geval $\frac{v_1 - v_0}{v_0 t} = \alpha_v$ de

uitzettingscoëfficiënt der stof. Wij hebben om v_t te bepalen de vergelijking

$$\left(p + \frac{a}{v_t^2}\right)(v_t - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + at) \dots (E)$$

en voor v_0

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = (1 + a)(1 - b) \dots (E_1)$$

De eliminatie van p uit beide vergelijkingen geeft v_t als functie van t .

In het algemeen levert dit een zeer samengestelde formule. In het bijzonder geval van waterstofgas vinden wij

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha.$$

Dus α_v onafhankelijk van t , maar afhankelijk van de densiteit. Dus zou ook de uitzetting bij standvastigen druk een eenvoudige temperatuurmaat leveren, iets wat bij andere gassen zal blijken niet het geval te zijn. Verder blijkt, dat bij waterstof $\alpha_v < \alpha_p$, iets wat ook bij andere bekende gassen niet het geval is. Het verschil tusschen α_v en α_p bij niet zeer hoogen druk is evenwel te gering om door de waarnemingen met zekerheid te kunnen worden aangetoond.

§ 44. Onderzoeken wij bij lucht, of onze vroegere constanten zich met de bij verschillende densiteiten door REGNAULT gevonden waarden van α_v verdragen.

Wij gebruiken daartoe de reeks van waarnemingen, die hij Mém. de l'Acad. XXVI, pag. 571 mededeelt. Wij stellen de daar gevolgde methode, waardoor REGNAULT voor drukkingen, opklimmende van 3,8472 tot 14,4145 meter de uitzettingscoëfficiënt bepaalt, als genoegzaam bekend. Is in vergelijking (E) p en v_t bekend, dan verkrijgen we even zooveel betrekkingen tusschen a en b als er waarnemingen gedaan zijn. v_t moet gevonden worden door v_0 uit (E₁) te berekenen en dan met de door de uitkomst der proef gegeven waarde van $(1 + at)$ te vermenigvuldigen.

Eenvoudigheidshalve heb ik van de waarde van v_0 door REGNAULT uit zijn empirische formule afgeleid, en die bij de reeks proeven medegedeeld staan, gebruik gemaakt. Door dan voor b weder 0,0026

aan te nemen, leveren de verschillende waarden van α_v de volgende waarden voor a

α_v	a	Druk.
0,0037242	0,00367	3,857
0,0037668	0,00358	6,554
0,0037825	0,00375	10,429
0,0037826	0,0039	10,578
0,0038012	0,00385	11,640
0,0037974	0,00414	12,972
0,0038422	0,00352	14,414

Sluit men $a = 0,00414$ uit, dat uit een waarde van α_v voortkomt, die blijkbaar onjuist is, dan kan men $a = 0,0037$ stellen.

De waarden voor α_v , welke REGNAULT op de meer bekende wijze heeft gevonden, en welke hij tome XXI, pag. 115 mededeelt, zal ik op eenigszins andere wijze behandelen, om daarbij te doen zien, welken vorm, bij niet zeer hooge drukkingen, de vergelijkingen ter contrôle van de waarde van a en b aannemen. Stelt men $v_t = vx$, dan is het gemakkelijk uit onze vroegere formules (E) en (E₁) de volgende af te leiden

$$\frac{x-1}{t} \left\{ 1 - \frac{a}{(1+a)(1-b)} \frac{1}{v} \frac{x+1}{x} + \frac{b}{v-b} + \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2} \frac{x+1}{x^2} \right\} = a$$

of

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)} \frac{1}{v} \frac{x+1}{x} - \frac{b}{v-b} - \frac{ab}{(1+a)(1-b)v^2} \frac{x+1}{x^2} = \frac{x-(1+\alpha t)}{x-1} \dots \dots \dots (E_2)$$

De door REGNAULT opgegeven waarden zijn

Druk.	α_v
0,760	0,0036706
2,525	0,0036944
2,620	0,0036964

Deze getallen geven aanleiding tot de volgende benaderde vergelijkingen, waarin het product ab weggelaten is, en $\frac{x+1}{x}$ gelijk genomen is aan 1,73, en $v = \frac{1}{p}$ is gesteld. Allen vereenvoudigingen, die hier van zeer geringen invloed zijn.

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)} 2,62 \times 1,73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)} 2,62 = 0,0098$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)} 2,525 \times 1,73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)} 2,525 = 0,0098$$

$$\frac{a}{(1+a)(1-b)} 0,76 \times 1,73 - \frac{b}{(1+a)(1-b)} 0,76 = 0,0029$$

of nagenoeg

$$1,73 a - b = 0,00374$$

$$1,73 a - b = 0,00369$$

$$1,73 a - b = 0,00381$$

en daar uit het onderzoek omtrent de wet van BOYLE $a - b = 0,0011$ volgde

$$a = 0,0036$$

$$a = 0,00355$$

$$a = 0,0037$$

Uit den boven aangegeven vorm (E_2) blijkt ook, dat, zoo er gassen zijn waarbij $1,73 a$ gelijk is aan b , zulke gassen bij niet zeer hooge drukkingen juist a tot uitzettingscoëfficiënt zullen hebben, voor een verwarming van 0 tot 100 graden; terwijl, ingeval $1,73 a < b$ de waarde van $\alpha_v < a$ zijn zal. Een nieuw bewijs, hoe willekeurig het heerschende denkbeeld is, waarbij een ideaalgas gekend wordt aan de waarde a tot uitzettingscoëfficiënt.

§ 45. Vaak vindt men ook de stelling uitgesproken, waarschijnlijk omdat men het zoo dikwijls ziet, dat α_v steeds grooter moet zijn dan α_p . Maar de volgende vergelijking toont ons, dat het omgekeerde zeer goed mogelijk is, en dat bij lucht nagenoeg gelijkheid tusschen beide waarden zijn moet.

Door behoorlijke combinatie van de vergelijkingen (E) en (E_1), met inachtneming der waarden van α_v en α_p , vindt men in het algemeen

$$v_0 (\alpha_v - \alpha_p) = \frac{a \alpha_v}{p_0 v_0 (1 + \alpha_v t)} \left\{ 1 - \frac{b}{v_0} \frac{2 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v t} \right\} - b \alpha_p.$$

Voor niet te grooten druk wordt dit nagenoeg

$$v_0 (\alpha_v - \alpha_p) = a \frac{\alpha_v}{1 + \alpha_v t} - b \alpha_p.$$

Ingeval dus $\frac{a}{1 + \alpha_v t}$ kleiner is dan b , zal $\alpha_v < \alpha_p$ zijn. Bij lucht

is er, voor $t = 100^\circ$, bijna gelijkheid tusschen $\frac{\alpha}{1 + \alpha t}$ en b . Immers $\frac{0,0037}{1,366}$ is bijna 0,0027, dus slechts weinig grooter dan b .

De hier onder staande waarden bewijzen deze eigenschap.

Druk.	α_p .	Druk.	α_v .
0,76	3665	0,76	3670
1,678	3676	—	—
1,692	3680	—	—
2,144	3689	—	—
—	—	2,525	3694
—	—	2,62	3696
3,655	3709	—	—
—	—	3,857	3724

Het valt in het oog, dat voor $t = 100^\circ$ bij gelijke drukking α_v en α_p nagenoeg gelijk blijven. Maar daar wij weten, dat α_p onafhankelijk is van de temperatuur, blijkt tegelijk uit bovenstaande vergelijking voor $(\alpha_v - \alpha_p)$, dat α_v een temperatuursfunctie is en wel afnemende met aangroeiende t . Zoodat dus de verwachting van REGNAULT, dat, zoo het praktisch uitvoerbaar was, bij luchtthermometers van de uitzetting der gassen bij standvastigen druk gebruik te maken, de verschillende gassen onderling vergelijkbare thermometers zouden leveren, onjuist is.

§ 46. Ik heb een dergelijk onderzoek ingesteld voor koolzuur, door gebruik te maken van een reeks onderzoekingen van REGNAULT over α_v bij zeer verschillende drukkingen. Dit onderzoek heeft mij de waarde van $a = 0,0115$ en dus $b = 0,003$ als de waarschijnlijkste doen kennen. Maar in den laatsten tijd heeft ANDREWS onderzoekingen over koolzuur bij zeer verschillende drukkingen, temperaturen en volumens medegedeeld, die beter dan eenige andere geschikt zijn, de waarde onzer formule te toetsen. Alleen zullen we hier opmerken, dat bij koolzuur het verschil tusschen α_v en α_p aanzienlijk is en en sterk toenemende met de drukking, gelijk uit de ongelijkheid $\frac{a}{1 + \alpha t} > b$ te wachten was.

d. Proeven van Andrews.

§ 47. De onderzoekingen van ANDREWS, waaraan we de voor koolzuur gegeven formule toetsen zullen, zijn onder anderen mede-

gedeeld in Pogg. Ann. Ergänzungsband V, Stück I, pag. 64. Volume en temperatuur werden door ANDREWS telkens rechtstreeks bepaald, maar de druk werd gemeten door de samendrukking of liever door het volume van een afgesloten hoeveelheid lucht. Om daaruit tot den druk te kunnen besluiten, moet men de gegeven formule voor lucht toepassen, waarvan de constanten waarschijnlijk nog een scherpere bepaling zullen eischen, dan ik tot hiertoe heb kunnen geven. Van daar, dat de volgende reeks van berekende waarden niet volmaakt kunnen geacht worden. Ik heb n. l. de drukking der lucht niet voor elke proef uit mijn formule berekend, maar een correctie aangebracht, die ongeveer het midden houdt, uit die welke de empirische formule van REGNAULT eischt, en de mijne. Dit alles kan echter op den algemeenen gang slechts van geringen invloed zijn. /e-

Deze onderzoekingen van ANDREWS zijn gevoerd bij drukkingen, die tot meer dan 110 atmosferen bedragen, en densiteiten leveren meer dan 500 maal grooter dan die, welke koolzuur bij 1 atmosfeer drukking heeft. Het was dus niet zonder schroom, dat ik voor dit onderzoek bezigen wilde de waarde der constanten voor koolzuur, uit de onderzoekingen van REGNAULT afgeleid. Deze toch loopen slechts tot drukkingen van hoogstens 27 atmosferen. Het resultaat van dat onderzoek is echter zoo verrassend bevredigend, dat ik voor het oogenblik het beter vind dit mede te deelen, dan uit ANDREWS proeven de waarschijnlijkste waarden voor a en b zelve op te maken. De eenheden, door ANDREWS voor volume en druk gekozen, zijn echter anders dan de door REGNAULT gekozene, en wel de meer gewone. Wij zullen dan ook hierbij dat volume gelijk aan de eenheid nemen, dat koolzuur bij 0 graden onder den druk van 1 atmosfeer inneemt, en dien druk de eenheid van druk noemen. Daardoor veranderen de waarden onzer constanten, en wel op de volgende wijze. Bij dien druk is het volume nagenoeg $\frac{1}{0,76}$ maal zoo groot als dat onder 1 meter druk. De molekulare druk, welke zich bij den uitwendigen voegt, evenredig zijnde aan het kwadraat der densiteit, is dus slechts $0,0115 \times 0,76^2$ meter, of $0,0115 \times 0,76$ atmosfeer, de nu gekozen eenheid van druk. En dit is dus de nieuwe waarde voor a . Maar ook b moet veranderen. Immers de beteekenis van b is, dat de ruimte, door de mollekulen van een zekere gewichtshoeveelheid koolzuur ingenomen, het

$\frac{0,003}{4}$ gedeelte is van het schijnbaar volume der stof. Drukken we

dat laatste volume in $\frac{1}{0,76}$ maal zoo groote eenheden uit, dan moet de nieuwe waarde voor b gelijk zijn aan $0,003 \times 0,76$. Dus moet bij deze eenheden de formule voor koolzuur de volgende zijn

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2} \right) (v - 0,0023) = 1,00646 (1 + \alpha t).$$

§ 48. De wijze, waarop ik deze formule heb getoetst, is de volgende. De opgaven van ANDREWS laten vrij scherp v berekenen. ANDREWS geeft n. l. op, welk gedeelte het koolzuur telkens innam van dat volume, wat het bij diezelfde temperatuur onder de eenheid van druk zou innemen. Voor a heb ik de waarde 0,00874 als volkomen zuiver aangenomen, en daaruit $\frac{a}{v^2}$ berekend. Deze grootheid stelt dan in atmosferen voor, met hoeveel de attractie der stof bij die densiteit aan den door de warmtebeweging noodigen druk tegemoet kwam. Daarbij gevoegd den uitwendigen druk, uit het volume der lucht in den manometer berekend; en deze som, gedeeld op de waarde van het tweede lid der vergelijking, geeft de waarde van $v - b$, en daar v bekend is, de waarde van b . Bij temperaturen beneden 30.9 graden werd koolzuur spoedig vloeibaar. Van daar, dat sommige volumes, zoo lang ze mengsels van gas en vloeistof bevatten, en dus geen homogeeene hoeveelheid stof inhiel- den, geen beteekenis hebben. De volgende tabel, welke geen verdere toelichting behoeft, geeft de voor b gevonden waarden.

$t = 13^{\circ}1.$	$t = 21,5.$	$t = 32,5.$	$t = 35,5.$
$v = 0,013764$ $b = 0,00242$	$v = 0,016044$ $b = 0,00241$	$v = 0,013033$ $b = 0,00251$	$v = 0,01367$ $b = 0,0025$
$v = 0,013036$ $b = 0,00234$	Mengsel van gas en vloeistof.	$v = 0,0079777$ $b = 0,00254$	$v = 0,012716$ $b = 0,0025$
$v = 0,012933$ $b = 0,00239$	"	$v = 0,0071736$ $b = 0,00252$	$v = 0,01173$ $b = 0,0027$
Mengsel van gas en vloeistof.	"	$v = 0,006999$ $b = 0,002513$	$v = 0,0106$ $b = 0,0025$
"	"	$v = 0,006277$ $b = 0,00248$	$v = 0,00955$ $b = 0,00244$
"	Vloeibaar. $v = 0,002935$ $b = 0,001924$	$v = 0,0038415$ $b = 0,002157$	$v = 0,00837$ $b = 0,00254$
"	$v = 0,0024526$ $b = 0,001734$	$v = 0,003188$ $b = 0,00199$	$v = 0,007016$ $b = 0,0025$
	$v = 0,0024288$ $b = 0,001719$	$v = 0,00289$ $b = 0,00190$	$v = 0,00496$ $b = 0,00234$
Vloeibaar. $v = 0,0022647$ $b = 0,001663$			$v = 0,00321$ $b = 0,0020$
$v = 0,0022234$ $b = 0,001643$			$v = 0,003026$ $b = 0,00195$
$v = 0,0021822$ $b = 0,001627$			$v = 0,00275$ $b = 0,00184$
$v = 0,0020937$ $b = 0,001585$			$v = 0,002629$ $b = 0,001798$
$v = 0,0020527$ $b = 0,001565$			

Nemen we nu in aanmerking, dat als er in a een fout is, die fout op $\frac{a}{v^2}$ zich veel malen vergroot zal doen gevoelen, en dus ook op b ; en dat, in zoover ANDREWS proeven niet volkomen de waarheid wedergeven, daar een klein gedeelte lucht

zich bij het koolzuur bevond, dan zal zeker de uitkomst verrassend moeten genoemd worden. De waarde van $\frac{a}{v^2}$ bedraagt bij de hoogste densiteiten veel meer dan duizend atmosferen.

Bij alle volumes, die boven 0,0046 liggen, kunnen wij de waarde van b als dezelfde beschouwen, ten minste bij dezelfde temperatuur. Deze standvastige waarde van b is bij hoogere temperaturen iets grooter; maar het niet volkomen zeker zijn van de waarde van a en de andere onvolkomenheden, die òn het proefondervindelijk òn ons theoretisch onderzoek aankleven, maken de stelling zeer gewaagd, dat hieruit blijkt, dat b met de temperatuur toeneemt. Dat bij volumes kleiner dan 0,0046 $= 2b$ de waarde van b zou moeten afnemen, wisten we à priori ¹⁾. Maar bovenal verrassend is de uitkomst, als wij bij die kleinere volumes er op letten, dat bij de verschillende temperaturen steeds bij een kleiner volume een kleinere waarde van b behoort, zoodat daarbij ten minste de mogelijke invloed van de temperatuur geheel is weggevalen. Die veranderlijke waarde van b , waarvan wij de wet nog niet kennen, is dus geen willekeurige grootheid, zonder beteekenis; maar bij een bepaalde waarde van v behoort, welke ook de temperatuur is, een bepaalde waarde van b volgens ons vorig onderzoek een waarde van b , die geheel afhankelijk is van den aard der nog mogelijke beweging.

§ 49. Ik zal door een voorbeeld de bruikbaarheid van de formule met de gekozen constanten doen zien, door rechtstreeks p te berekenen.

Zoo vindt ANDREWS bij 13°2 het koolzuur-volume tot op $\frac{1}{76.16}$ gedeelte terug gebracht, en het luchtvolume, dat door zijn spanning evenwicht moet maken, bij 10°8 op $\frac{1}{47.5}$.

De bewerking ter berekening van p uit de gegevens voor koolzuur en uit de gegevens voor lucht, die natuurlijk denzelfden druk moet geven, komt onder de volgende gedaante

$$\text{Voor koolzuur: } v = \frac{1 + 13,2 \times 0,00368}{76,16} = 0,013767$$

$$v - b = 0,01148$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + at) = 1,0552$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{1,0552}{0,01148} = 91,9 \text{ atmosfeer}$$

¹⁾ Zie blad. 52.

$$\frac{a}{v^2} = 46 \text{ atmosfeer}$$

$$p = 45,9 \text{ atmosfeer}$$

Voor lucht: $v = 0,0219$

$$v - b = 0,019926$$

$$(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) = 1,040 \text{ atmosfeer}$$

$$p + \frac{a}{v^2} = 52,2 \text{ atmosfeer}$$

$$\frac{a}{v^2} = 6 \text{ atmosfeer}$$

$$p = 46,2 \text{ atmosfeer.}$$

De overeenstemming is zeker voldoende, om de waarde der beide formules aan te toonen.

§ 50. Heeft men misschien de hier ontwikkelde theorie willen erkennen voor gassen, maar bedenking geopperd tegen de toepassing op vloeistoffen, omdat daardoor het onderscheid tusschen gassen en vloeistoffen geheel vervalt, terwijl de oppervlakkige beschouwing integendeel zoo geschikt is om te doen denken, dat geen aggregaatstoestanden meer van elkander verschillen dan juist de gas- en de vloeistof-toestand — deze proeven van ANDREWS en de daaruit berekende waarden van b toonen aan, dat deze bedenkingen gerust kunnen worden opgegeven. Bij een volume tusschen 0,003 en 0,0025, verkeert de stof bij $21^{\circ}5$ bepaald in zoogenaamden vloeistof-toestand, en bij $35^{\circ}5$ bepaald in zoogenaamden gas-toestand. De waarden van a en b zijn in die beide toestanden gelijk, en dus onze formule is op beide toestanden van toepassing.

e. Kritische temperatuur.

§ 51. Maar onwillekeurig doet zich nu de vraag aan ons voor: hoe komt het dat beneden $30,9$ graden sommige volumes onmogelijk bleken te kunnen bestaan, terwijl boven die temperatuur alle volumes even goed mogelijk waren. Het volgende geeft antwoord op deze vraag en levert tegelijk de schoonste toepassing voor de gegeven formule.

§ 52. Stellen wij t constant, en vragen wij naar het beloop der door de formule:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$$

voorgestelde lijn. Laat v de abscis en p de ordinaat voorstellen. De

aldus geconstrueerde lijn zal dus een isotherme zijn. Mochten we a en b verwaarloozen, dan is die isotherme een gelijkzijdige hyperbool, en deze lijn is dan ook tot hiertoe als de isotherme van zoogenaamde volkomen gassen beschouwd. Maar we hebben integendeel gezien, dat bij koolzuur, en zelfs bij lucht en waterstof, deze constanten niet gelijk 0 mogen beschouwd worden. Wat is dan het ware beloop dezer lijn? Wij kunnen een belangrijke eigenschap dezer lijn vinden door op te merken, dat voor gegeven p de isotherme ter berekening van v een vergelijking van den 3^{den} graad is. Zulk een vergelijking heeft of 1 of 3 wortels. Bijgevolg, lijnen evenwijdig aan de as der volumes, snijden de isotherme of in 1 of in 3 punten. Of met andere woorden: *bij gegeven druk en temperatuur zijn er drie volumes mogelijk of slechts een*. Die uitkomst, dat er bij gegeven temperatuur 3 volumes mogelijk zouden zijn, klinkt zeker vreemd. Wij kennen bij sommige t de stof in vloeistof en in gasvolume; wat is dat derde volume? Men denke volstrekt niet aan het volume, dat de stof in vasten toestand inneemt, want dit ligt geheel buiten onze theorie. En zooals straks zal blijken, is dat derde volume grooter dan het vloeistofvolume en kleiner dan het gasvolume. Maar als men slechts de moeite neemt zulk een isotherme, bijvoorbeeld die van 13°1 graad te teekenen, dan wordt de geheele zaak opgehelderd ¹⁾. Neemt men dan p gelijk aan den druk van den verzadigden damp bij die temperatuur of gelijk aan den druk, waaronder de vloeistof staat, als zij tegelijk met haar damp in een gegeven ruimte zich bevindt, dan blijkt dat het 3^{de} volume in dat deel der isotherme ligt,

waarbij $\frac{dp}{dv}$ positief is. Dat wil dus zeggen, dat dit volume theoretisch mogelijk is, maar dat de stof dan in labiel evenwicht verkeert. Immers stel voor een oogenblik dit volume verwezenlijkt, dan zal, zoo het volume iets verkleind wordt, een toestand aanwezig zijn, die slechts een kleineren druk eischt, dan er werkelijk aanwezig is, en bijgevolg zal de stof met versnelde beweging het kleinere vloeistofvolume innemen.

Heb ik hierdoor het eerst, voor zoover mij ten minste bekend is, het theoretisch bestaan van dat derde volume aangetoond, ik ben daarentegen niet de eerste die het bestaan van dat derde

¹⁾ Zie Fig. 6.

volume heeft vermoed. Immers als wij in het, zich voorzeker in de handen van elk natuurkundige bevindende boekje van MAXWELL, Theory of Heat, pag. 125 opslaan, dan zien wij hoe JAMES THOMSON den gelukkigen inval had om uit het stuk van de isotherme, dat door de proef geleverd wordt, ook tot dat gedeelte te besluiten, wat bij niet voorkomende volumes behoort. En de wijze waarop hij de isotherme aanvult, is, wat vorm aangaat, volkomen gelijk aan de volgens mijn formule geconstrueerde lijn ¹⁾. Ik heb, om die overeenstemming gemakkelijk te doen zien, naast Fig. 6, die de isotherme, zooals wij die gevonden hebben, voorstelt, Fig. 7 en 8 geteekend, welke uit MAXWELL zijn overgenomen ²⁾.

Beschouwen wij dan een isotherme van beneden 30,9 graad bijv. HGCB A. Door de proef wordt geleverd alles van de lijn wat zich ter rechterzijde van G uitstrekt, en ter linkerzijde van C. Dat MAXWELL de punten C en G door een rechte lijn vereenigt, vind ik minder gelukkig. Dit is geschikt om van het spoor af en niet er op te brengen. Het stuk G F E D C is door THOMSON uit de hand er bij getrokken. Het punt E geeft dan de grootte van het 3^{de} bij dien druk en die temperatuur mogelijke volume aan. Stel dat de gekozen isotherme die van 13°,1 is. Dan is volgens voorgaande tabel, het dampvolume, door G aangeduid, gelijk aan 0,012333. Het vloeistofvolume door C aangeduid, is gelijk aan 0.0022647. Door den derden wortel van onze vergelijking te zoeken, vinden we dan de plaats van E.

Een middel om grenzen te vinden, waar E tusschen ligt, hebben we in de vergelijking

$$\frac{dp}{dv} = - \left\{ \frac{(1+a)(1-b)(1+at)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right\}.$$

Voor zeer groote waarde van v is die uitdrukking blijkbaar negatief; tusschen de twee grootste wortels welke $\frac{dp}{dv} = 0$ maken, positief; tusschen de twee kleinste wortels weder negatief. De twee grootste wortels geven dus in het algemeen de grenzen aan, waar tusschen geen mogelijk volume der stof gelegen is. In het diagram

¹⁾ Zie het verslag van de mededeeling van JAMES THOMSON in de „Transactions of the British Association 1871, pag. 50.”

²⁾ In fig. 6 is de druk van 1 atmosfeer door 1 mm. en b door 10 mm. voorgesteld. De geteekende isotherme is die van 13°1.

zijn zij door D en F aangeduid. Tegelijk geven zij door substitutie in de oorspronkelijke vergelijking een maximum- en minimumdruk aan.

De twee bedoelde wortels van $\frac{dp}{dv} = 0$ vinden wij ongeveer gelijk aan 0,0085 en 0,0056, en dus de waarde van het derde volume ligt daartusschen. Maar slechts tusschen den pasgenoemden maximum- en minimumdruk in is het waar, dat een lijn evenwijdig aan de X as, de isotherme in 3 punten snijdt. Dus bij geringeren druk dan dien minimumdruk, of bij grooteren druk dan dien maximumdruk is er slechts een volume mogelijk. In het eerste geval een damp- in het tweede geval een vloeistofvolume.

Dat er ook bij kleineren druk dan dien van den verzadigden damp nog vloeistofvolumen mogelijk zijn, klinkt verrassend. Maar de bevreemding houdt op als men zich de beteekenis van de proeven van DONNY en anderen duidelijk maakt. Luchtvrrije vloeistoffen in luchtledige vaten opgesloten, waarvan men het eene uiteinde koud houdt, en waarbij men dus zorgt, dat er slechts een geringe dampspanning heerseht, kunnen tot zeer hooge temperaturen verhit worden, zonder koken. Dan heeft men immers vloeistoffen onder geringeren druk dan de maximumspanning van den damp bij die temperatuur. Natuurlijk dat dan ook het vloeistofvolume, nu het onder geringeren druk staat, grooter is dan men het gewoonlijk bij die temperatuur kent. Het punt D, waarvan wij de plaats uit $\frac{dp}{dv} = 0$ hebben leeren berekenen, geeft dus het grootste vloeistofvolume aan, dat bij gegeven temperatuur mogelijk is. En de minimumdruk, die bij D behoort, geeft den geringsten druk, waarbij de vloeistof nog vloeistof blijven kan. De hier gekozen isotherme laat niet toe, den druk op vloeibaar koolzuur tot op 0 te verminderen. Maar interessant is de vraag, hoe is het in dien opzichte bij andere temperaturen. Het antwoord op die vraag, welke men zeker zonder onze vergelijking niet voor oplossing vatbaar kon achten, wordt door een tweedemachtsvergelijking geleverd. Immers zoeken wij door in onze oorspronkelijke vergelijking $p = 0$ te stellen, de waarde van v , dan vinden we, behalve de waarde $v = \infty$, welke is weggefallen:

$$v = \frac{a}{2(1+a)(1-b)(1+at)}$$

$$\pm \sqrt{\frac{a^2 - 4ab(1+a)(1-b)(1+at)}{4a^2(1+a)^2(1-b)^2(1+at)^2}}$$

Zal v bestaanbaar zijn, dan moet

$$a > 4b(1+a)(1-b)(1+at)$$

of als maximumwaarde van t , waarbij dit nog mogelijk zou zijn,

$$1 + at = \frac{a}{4b(1+a)(1-b)}$$

en

$$v = 2b.$$

Dus bij een temperatuur van ongeveer -16 graden, en bij een volume van $0,0046$ ongeveer. Juist het volume, tot waarop onze formule onveranderde waarde van b behouden kan. We zullen straks een middel geven, waardoor die maximumwaarde van t zonder de kennis van a en b kan gevonden worden. Bij lagere temperaturen dan die, welke wij hier hebben bepaald, valt, tusschen de twee waarden van v , waarbij de druk 0 is, de druk negatief uit.

Nog een gedeelte van de isotherme blijft op te helderen en wel dat, wat in de lijn, welke wij beschouwen, tusschen G en F ligt. De vraag, die wij daar te stellen hebben, is deze: kan de drukking, welke damp uitoefent, grooter zijn dan die, welke we gewend zijn maximumspanning te noemen. Ofschoon het antwoord op deze vraag niet zoo gemakkelijk te geven is, als op de pas behandelde, of het ook mogelijk is vloeistoffen onder geringeren druk te hebben, is er toch wel eenige reden, die ons nopen kan, ook deze vraag bevestigend te beantwoorden. De maximumspanning van dampen is n. l. geen absoluut standvastige grootheid. Zij hangt niet alleen af van den damp zelven, maar ook van de vloeistof, die zich in dezelfde ruimte bevindt. Zoo is de dampspanning boven water, waar zouten in opgelost zijn, kleiner dan boven zuiver water. Zelfs de gedaante van het oppervlak van de vloeistof heeft invloed op de spanning der verzadigde dampen. Zoo heeft *w. THOMSON* (*MAXWELL* pag. 267) aangetoond, dat boven een capillair concaaf oppervlak de spanning kleiner, en boven een convex oppervlak grooter is, dan boven een door een plat vlak begrensde vloeistofmassa. Dus in een ruimte, waarvan de wanden volkomen droog zijn, en waarin alleen zeer kleine droppels vloeistof aanwezig zijn, is de spanning grooter dan die, welke wij gewoon zijn maximumspanning te noemen. Is er geen enkele druppel nog aanwezig, dan zal de spanning tot op het hoogste bedrag kunnen gevoerd worden.

§ 53. Laat ons, nu wij het beloop van een isotherme hebben

nagegaan, den invloed van stijgende waarde van t , op den vorm dier lijnen onderzoeken.

Zoeken wij de grenzen, waartusschen onmogelijke volumes zijn bij $21^{\circ}45$, dan vinden we voor de plaats van D en F bij die isotherme

$$\begin{aligned} v_1 &= 0,008 \\ v_2 &= 0,006 \end{aligned} \text{ ongeveer}$$

Deze wortels rukken dus dichter bij een bij hogere isothermen. Voor de isotherme van 31 graden zijn zij onbestaanbaar. Dit beteekent, dat de bocht FEDCB bij die isotherme is weggefallen. Dus dat een lijn evenwijdig aan de X as deze isotherme nimmer in 3 punten snijden kan. Om de temperatuur te berekenen, waarbij dit begint, hebben wij p en t zoo te bepalen, dat de oorspronkelijke vergelijking drie samenvallende wortels heeft.

De vergelijking zelve schrijven wij daartoe onder dezen vorm:

$$v^3 - \left\{ b + \frac{(1+a)(1-b)(1+at)}{p} \right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

Noemen wij dezen drievoudigen wortel x , dan is

$$3x = b + \frac{(1+a)(1-b)(1+at)}{p}$$

$$3x^2 = \frac{a}{p}$$

$$x^3 = \frac{ab}{p}$$

of

$$x = 3b, \quad p = \frac{a}{27b^2}$$

$$1 + at = \frac{8}{27} \frac{a}{1+a} \cdot \frac{1}{b(1-b)}$$

De merkwaardige beteekenis van deze temperatuur, door ANDREWS kritische temperatuur genoemd, is uit het voorgaande duidelijk. Beneden die temperatuur kan een stof, of in zoogenaamden damp- of in zoogenaamden vloeistoestand voorkomen, naar gelang van den uitwendigen druk; bij sommige drukkingen in beide toestanden. Maar boven deze temperatuur slechts in één toestand, welke ook de grootte van de drukking is, waaronder de stof verkeert. Boven die temperatuur behoeft men dus niet te beproeven, de stof vloeibaar te maken. Van de ontdekking van dit merkwaardige feit, dat onze inzichten over de zoogenaamde permanente gas-

sen zoo geheel wijzigt, en in het algemeen onze inzichten over het vloeibaar maken van gassen, komt de eer toe aan ANDREWS ¹⁾. Dat dit besluit niet zoo gemakkelijk uit de proeven te trekken was, blijkt onder anderen uit de waarnemingen van REGNAULT, die te goeder trouw maximumspanningen van koolzuur opgeeft, tot boven 40 graden. 't Is waar, dat REGNAULT zijn proeven in metalen vaten deed en dus niet zien kon wat er werkelijk plaats greep.

Dat de nog vaak heerschende inzichten over het vloeibaar maken van gassen wijziging noodig hebben, blijkt onder anderen uit den vaak gebezigden term voor het vloeistof maken, n.l. condenseeren van gassen. Men beschouwt het dus als een functie van het volume. Ook de gewone beschouwing, dat een gas tot vloeistof gemaakt wordt door drukking, en dat afkoeling dit bevordert, omdat het den noodigen druk vermindert, moet liever geheel omgekeerd worden. Een gas wordt vloeistof door afkoeling, en bij genoegzame afkoeling zelfs zonder noemenswaardigen druk. Ook REGNAULT verkeerde blijkbaar in zeer verkeerde begrippen omtrent het vloeistof maken van gassen, gelijk blijkt uit zijne hier aangehaalde woorden: „Par la quantité d'acide carbonique, que l'on a fait sortir de l'appareil à la fin des expériences, on a reconnu que même à la température de $+ 40^{\circ}$, il devait rester encore beaucoup d'acide carbonique liquide.”

Ik vlei mij, dit tot hiertoe raadselachtige feit door het voorgaande te hebben verklaard; ten minste als men verklaring van een verschijnsel mag noemen het aantoonen, dat het een gevolg is van een algemeen heerschende natuurwet. Door de 3 gegeven formules is men in staat, als men de beide constanten van een stof kent, zoolwel kritische temperatuur, als kritisch volume en kritischen druk, op zeer eenvoudige wijze te berekenen. Door de proef is de kritische temperatuur scherp genoeg te bepalen. Het kritisch volume noem ik dat, waartoe een vloeistofvolume nadert, als het onder de spanning van zijn verzadigden damp de kritische temperatuur nadert. De druk, welke bij de limiet heerscht, is de kritische druk. De

¹⁾ FARADAY had reeds dit inzicht. Hij schrijft toch het mislukken van het vloeibaar maken van lucht enz. daar aan toe, dat de temperatuur niet laag genoeg was. Maar dit schijnt toen weinig de aandacht te hebben getrokken. Zie o. a. Fortschritte der Physik 1845, pag. 150.

beide laatsten zijn door de proef wel te bepalen, maar met meer moeite.

§ 54. Berekenen wij met de door ons aangenomen waarde voor a en b , de kritische temperatuur uit

$$(1 + \alpha t) = \frac{8}{27} \frac{a}{(1 + a)(1 - b)b},$$

n. l. met $a = 0,00874$ en $b = 0,0023$, dan vinden we $32^{\circ},5$. Een hoogst bevredigende uitkomst, als wij bedenken dat een fout in de verhouding $\frac{a}{b}$ nagenoeg 100 maal vergroot op t overgaat. Hadden

wij omgekeerd uit $t = 30,9$ onze verhouding $\frac{a}{b}$ bepaald, dan zou-

den wij als wij $a = 0,00874$ nemen, voor b de waarde $0,0023$ teruggevonden hebben. En dit zal wel het gebruik zijn, dat van de kritische temperatuur gemaakt zal moeten worden. Ze geeft namelijk als ver-

houding van $\frac{a}{b}$ op weinig na de waarde $\frac{27}{8} (1 + \alpha t)$. ANDREWS

schat het kritisch volume door waarnemingen bij $31^{\circ}1$ gedaan op

$\frac{1}{169}$ van wat koolzuur bij $31^{\circ}1$ onder een druk van 1 atmosfeer zou

innemen, dus nagenoeg op $0,0066$. Daaruit vinden wij $b = 0,0022$

Het derde gegeven, de druk, valt niet zoo bevredigend uit. Ze

wordt uit $p = \frac{a}{27 b^2}$ op ongeveer 61 atmosfeer berekend, terwijl de

manometer aantoonde, dat de lucht tot op $\frac{1}{73}$ samengedrukt was,

en dus een drukking van ongeveer 70 atmosferen aantoonde. Misschien is dit bij den eersten oogopslag groote verschil van 61 of 70 atmosferen aan de kleine hoeveelheid lucht te wijten, die in het koolzuur opgelost was. Immers dit moet ten gevolge hebben, dat de constante a verandert, en zeker wel vermindert. Nu is de waarde

van $\frac{a}{p^2}$ bij dat volume meer dan 200 atmosferen. Is de waarde

van p gelijk 70 dus werkelijk de kritische druk, dan zou de moleculaire aantrekking gelijk gestaan hebben met 191 atmosferen, dat op een waarde van a gelijk $0,00835$ voert. Zoo groot kan het verschil wel niet zijn, dat a door de geringe hoeveelheid aanwezige lucht ondergaan heeft. Maar in elk geval moet dit tot voortbrenging van het verschil medegewerkt hebben,

§ 55. De waarneming der omstandigheden, die den kritischen toestand der stof bepalen, biedt niet alleen gegevens genoeg aan, om den physischen aard der stof geheel te kennen, maar van die omstandigheden kan één nog tot verificatie kan dienen, of de waarnemingen geheel onberispelijk zijn.

De vergelijking, die hiertoe kan dienen, verkrijgen wij door eliminatie van a en b . Zij heeft bij benadering den volgende vorm

$$\frac{3}{8}(1 + at) = pv \dots\dots\dots (\mu)$$

De waarde van het eerste lid is 0,4174; met $v = 0,0066$ voert zij op 63,3 atmosferen. De nauwkeurige vergelijking heeft den volgende vorm

$$\frac{3}{8}(1 + at) = \frac{pv}{(1 + 3pv^2)\left(1 - \frac{v}{3}\right)} \dots\dots\dots (v)$$

waardoor p tot 63,5 atmosferen klimt. Ofschoon er meer overeenstemming blijkt dan door onze constanten, blijkt er bij de proef nog een storende invloed te zijn geweest.

§ 56. De vergelijking (μ) leert, dat bij den kritischen toestand de densiteit der stof ongeveer $\frac{8}{3}$ maal zoo groot is als uit de wet van BOYLE en die van GAY-LUSSAC zou volgen. De proeven van CAGNIARD DE LA TOUR, die reeds in 1822 dien toestand bij ether, alcohol, zwavelkoolstof, water enz. te voorschijn riep, kunnen ons eenigzins ter verificatie van dat gevolg onzer beschouwingen dienen. (Ann. de chimie et de physique, XXI, pag. 127 en pag. 178, en XXII, pag. 413). De kritische temperatuur kunnen wij als voldoende nauwkeurig door CAGNIARD DE LA TOUR gevonden rekenen. Als evenwel het kritisch volume werkelijk aanwezig was, kan dit niet anders dan toeval genoemd worden. De methode van onderzoek was ongeveer gelijk aan die, waardoor BUNSEN den invloed van drukking op het smeltpunt van sommige stoffen onderzocht. En het volume, dat de stof bij de kritische temperatuur innam in den toestel, hangt dus geheel af van de hoeveelheid vloeistof, die toevallig gezegd werd.

In de eerste tabel (XXII, pag. 411) vinden wij, dat als het vloeistofvolume van ether oorspronkelijk gelijk aan 7 was, het dampvolume gelijk 20 kan gesteld worden. In onze eenheden

is het dampvolume dus $\frac{20}{7} \times 1.41 \times \frac{1}{302}$, of gelijk aan 0,01334.

De druk was 37.5 atmosfeer, dus $p v = 0,5$. De kritische temperatuur $187^{\circ}.5$ zijnde, is $1 + \alpha t = 1,686$. Bijgevolg $\frac{p v}{1 + \alpha t} = 0,3$;

terwijl onze formule de waarde 0,375 eischt. Bij een tweede proef met een andere hoeveelheid ether, was het dampvolume gelijk aan 0,02668 en de druk, wat natuurlijk geheel in tegenpraak is met de vorige proef, gelijk aan 42 atmosferen. Hier

uit vinden wij $p v = 1,12$ en $\frac{p v}{1 + \alpha t} = 0,66$. Letten wij er

op, dat het tweede volume 2 maal zoo groot was als het eerste, dan zien wij dat CAGNIARD DE LA TOUR's proeven ons op zich zelve weinig zekerheid kunnen verschaffen over kritisch volume. De kritische druk daarentegen kan gerekend worden, ten minste met eenige benadering te zijn gevonden, want daar bij de kritische omstandigheden de isotherme evenwijdig aan de lijn der volumina loopt, zal een groote fout in v slechts een kleine in p te weeg brengen. Berekenen wij met $t = 187,5$ en $p = 37,5$ de waarden van a en b , dan vinden wij $a = 0,027$, en $b = 0,005$. Volgens deze gegevens is het kritisch volume gelijk aan 0,015. Dus was het eerste waargenomen volume te klein, en het tweede te groot. En daar, zooals wij straks zullen aantoonen, het product $p v$ bij de kritische temperatuur voortdurend moet afnemen tot bij $v = 2,2 b$, is het dan ook niet bevreemdend, dat bij de eerste proef het product $p v$ te klein, en bij de tweede te groot werd gevonden. /E

Over zwavelkoolstof vinden wij in Tabel 3, XXII pag. 413, $t = 262^{\circ}.5$ en $p = 78$.

Hieruit wordt $b = 0,0032$ en $a = 0,022$ gevonden. Het kritisch volume is dus gelijk aan 0,0096. Het volume, dat bij de proef werkelijk voorkwam, geeft CAGNIARD DE LA TOUR aan door te zeggen, dat als het vloeistofvolume gelijk aan 8 was, het dampvolume gelijk 20 kon gesteld worden; dus in onze eenheden

$$v = \frac{20}{8} \times 0,81 \times \frac{1}{291} = 0,007.$$

Bij deze proef was het volume dus weder kleiner dan het kritisch volume, en kunnen wij het product $p v$ ook kleiner dan 0,375

$(1 + a t)$ verwachten. Wij vinden $p v$ dan ook gelijk aan 0,276 $(1 + a t)$. Dat CAGNIARD volumes koos, die, met uitzondering van eenmaal, toen hij met voordacht een te groot volume nam, steeds kleiner zijn dan het kritisch volume, is daaraan toe te schrijven, dat hij zijn toestel vulde met zooveel stof, als het, zonder bij de kritische temperatuur te breken, bevatten kon. Uit het beloop der isotherme blijkt, dat eerst bij volumes kleiner dan $3 b$ de drukking zoo snel gaat stijgen, dat er gevaar voor breken aanwezig is.

§ 57. Met behulp van de kritische temperatuur kunnen wij nog een meer eenvoudige uitdrukking vinden voor de hoogste temperatuur, waarop een vloeistof onder een drukking gelijk 0 zou kunnen bestaan; dus in een toestand verkeeren, waarin er volkomen gelijkheid heerscht tusschen de aantrekking der stof en de warmtebeweging. Om dien toestand geheel te verwezenlijken, zouden wij ook de verdamping moeten beletten. Het dichtst komen wij bij die voorwaarde, als een laagje olie de vloeistof bedekt; terwijl de vloeistof geheel lucht vrij moet zijn, om het koken te beletten. Wij hebben vroeger gevonden, dat dit bij een volume gelijk aan $2 b$ en een temperatuur plaats greep, die berekend wordt uit

$$(1 + a t) = \frac{a}{4 b (1 + a) (1 - b)}$$

Noemen wij de kritische temperatuur t_1 en de hier gezochte t_2 , dan vindt men

$$1 + a t_2 = \frac{27}{32} (1 + a t_1)$$

Voor koolzuur vindt men t_2 ongeveer -16° . Voor water, waarbij de kritische temperatuur 412° bedraagt, $t_2 = 325$. Of het ooit tot zoo hooge temperatuur zal gelukken, mag betwijfeld worden.

§ 58. Ook voor lucht zijn voor hooge drukkingen waarnemingen voorhanden, in les Mondes 1870, pag. 236, medegedeeld door CAILLETET. Ook deze waarnemingen bevestigen de juistheid onzer formule en geven ons tot eenige belangrijke opmerkingen aanleiding. CAILLETET deelt bij elken druk het product van drukking en volume mede; waarschijnlijk stelt hij dat product, wat de lucht, die hij bij zijn proeven gebruikte, bij 15° levert, gelijk aan de eenheid. Die producten worden natuurlijk kleiner, maar niet onbepaald. CAILLETET vindt tusschen 60 en 80 atmosferen een minimum-waarde voor

dat product. Laat ons onderzoeken, in hoever dit als gevolg uit onze formule kan afgeleid worden.

Uit

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+at)}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

volgt

$$p v = (1+a)(1-b)(1+at) \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v}$$

en

$$\frac{d(pv)}{dv} = -(1+a)(1-b)(1+at) \frac{b}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0$$

of

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+at)} \dots \dots (\pi)$$

Stellen wij p in atmosferen gegeven, en v in gedeelten van het volume, dat de lucht bij t graden inneemt onder den druk van 1 atmosfeer, dan is $a = 0,002812$ en $b = 0,001976$ en dus $\frac{v}{v-b}$ ongeveer gelijk aan 1,16 of $v = 7,25b = 0,014326$.

Met deze waarde van v vinden wij p gelijk aan 72 atmosferen.

Bij nog hoogerem druk vindt CAILLETET, dat het product $p v$ weder gelijk aan de eenheid is. Om te onderzoeken bij welken druk dit zijn kan, schrijven wij de vergelijking aldus:

$$p v + \frac{a}{v} - b p - \frac{a b}{v^2} = (1+a)(1-b)(1+at)$$

Stellen wij in deze vergelijking $p v = (1+a)(1-b)(1+at)$, dan zullen wij een drukking moeten vinden, ongeveer gelijk aan die, waarbij CAILLETET dat product gelijk aan de eenheid vindt. Wij vinden dan

$$\frac{a}{v} - \frac{a b}{v^2} = b p = \frac{b(1+a)(1-b)(1+at)}{v}$$

of $v = 3,85 b$, en $p = 140$ atmosferen.

CAILLETET vond de gelijkheid van $p v$ aan de eenheid bij ongeveer 180 atmosferen. Dit is nu wel een groot verschil, maar van de waarnemingen konden wij natuurlijk niet die scherpte wachten, dat zelfs, al waren onze constanten volkomen juist, het product $p v$

met onze berekeningen zou overeenstemmen. De meting van het volume moet voortdurend een grooter betrekkelijke fout opleveren.

Bij waterstof vond hij, overeenkomstig met de waarnemingen van REGNAULT, het product $p v$ steeds grooter. Daar wij a bij waterstof veel kleiner hebben gevonden dan b , zelfs bijna nul, kan noch maximum- noch minimumwaarde voor $p v$ gevonden worden. Wij zouden namelijk $v < v - b$ moeten vinden, om aan bovenstaande vergelijking (π) te voldoen.

De waarde van b voor waterstof hebben wij vroeger op 0,00065 gevonden. In deze eenheden wordt zij ongeveer 0,00049.

Nu vindt CAILLETET het product $p v$ bij 100 atmosfeeren gelijk $\frac{1}{0,9552}$. Hieruit volgt $b = 0,00047$. Bij 250 atmosferen is dit pro-

duct $\frac{1}{0,9001}$. Hieruit $b = 0,00045$. Bij 605 atmosfeeren is

$p v = \frac{1}{0,758}$, en dus $b = 0,00053$. Wij zien dus zelfs bij die ont-

zaggelijk hooge drukkingen onze voor waterstof gegeven constanten zeer goed bevestigd. Maar tegelijk blijkt dan ook, dat a zeer klein zijn moet.

§ 59. De algemeene uitdrukking voor het volume, waarbij het product $p v$ een minimumwaarde is, hebben wij gevonden in de vergelijking:

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{a}{b(1+a)(1-b)(1+at)}$$

Bij de kritische temperatuur is het tweede lid dier vergelijking gelijk aan $\frac{27}{8}$.

Hieruit vinden wij $v = 2,2 b$. Waaruit blijkt, dat bij de kritische temperatuur de bijzonderheid, welke CAILLETET bij lucht van de gewone temperatuur waarnam, eerst zal opgemerkt worden bij een volume, dat aanmerkelijk kleiner is dan het kritisch volume.

Willen wij die bijzonderheid, welke CAILLETET opmerkte, nog waarnemen voor waarden van v grooter dan $2 b$, dan moet de temperatuur aan een voorwaarde voldoen. Wij vinden die, de kritische temperatuur gelijk t_1 stellende, aldus:

$$\frac{(v-b)^2}{v^2} = \frac{27}{8} \frac{1+at_1}{1+at}$$

of

$$1+at = \frac{27}{8} \cdot \frac{(v-b)^2}{v^2} (1+at_1)$$

Zal nu $v > 2b$ zijn, dan moet $\left(\frac{v-b}{v}\right)^2 > \frac{1}{4}$ zijn,

of

$$1+at > \frac{27}{32} (1+at_1)$$

De kleinste waarde voor t , waarvoor $p v$ nog een minimumwaarde hebben zal bij volumes $> 2b$, blijkt dus dezelfde te zijn als de hoogste temperatuur, waarbij een stof zonder uitwendigen druk bestaan kan.

Maar daar bij de kritische temperatuur die minimumwaarde bij $v = 2,2b$ eerst bereikt wordt, en bij lagere waarden van t bij nog kleinere waarden van v , en dus bij waarden van v , die we vroeger vonden, dat niet te verwezenlijken waren, of waarbij de stof in den vloeistoestand verkeert, kunnen we dus de kritische temperatuur als de laagste temperatuur stellen, waarbij de proef die minimumwaarde van $p v$ zal kunnen aantonen.

§ 60. Boven de kritische temperatuur verdient de stof met recht den naam van permanent gas. Met meer recht dus dan men dikwijls meent, worden bij de gewone temperatuur de gassen, die men nog niet vloeibaar heeft kunnen maken, met dien naam bestempeld. Maar men moet ze niet als de 5 eenige permanente gassen beschouwen. Boven $30^{\circ},9$, behoort ook koolzuur tot die groep. Zoeken we de kritische temperatuur van lucht, dan vinden we die nagenoeg -158° . De kritische druk bedraagt $14,5$ atmosfeer. De druk ligt dus wel in ons bereik, maar de temperatuur is niet te bereiken. Bij waterstof zal de kritische temperatuur niet veel van -273° verwijderd zijn. Dat de constante a van waterstof niet merkbaar is, zal voorzeker niet beteekenen, dat ze werkelijk niet bestaat. Stof zal wel altijd aantrekking vertoonen moeten.

§ 61. Maar nu blijft de vraag over: wanneer kan men van vloeistof en wanneer van damptoestand spreken? Na het vorige zal niemand meer verwachten, dat op de grens tusschen beide toestanden, een

plotselinge sprong te bespeuren zal zijn. Wij hebben integendeel beide vormen als bevat in dezelfde vergelijking leeren kennen. Het is noch een questie van densiteit, noch van drukking. De aard der beweging kan in beide toestanden dezelfde zijn, en de grootte der molekulare kracht evenzeer. Het is dan ook mogelijk om een damp-massa in een vloeistofmassa te veranderen, door vloeiende overgangen. Stel bijv. een volume koolzuurgas van 13,1 graad, bij mindere spanning dan de maximumspanning. Maakt men bij die zelfde temperatuur het volume kleiner, dan heeft er plotselinge overgang plaats, en eindelijk is de massa geheel vloeibaar, onder een zeker bepaald volume. Maar we kunnen het van den uit den eersten toestand in den laatsten brengen, zonder dat er ergens iets plaats grijpt dat op een sprong gelijk. Beginnen wij daartoe met de stof bij standvastig volume te verwarmen, tot boven de kritische temperatuur. Ieder zal erkennen, dat het dan een gas blijft. Maar maken we nu bij die laatste temperatuur het volume kleiner, tot op dat, waarin de stof de tweede maal verkeerde, dan blijft het ook al dien tijd een gas, want boven de kritische temperatuur kan een stof niet vloeibaar worden. En nu koelen wij het af, dat tweede volume standvastig latende. Maar ook bij die derde bewerking grijpt nergens een overgang plaats. De stof blijft al dien tijd homogeen, de geheele ruimte vallende. En wij kunnen niet anders dan, wat we eerst een vloeistof noemden, nu een gas noemen. Deze laatste opmerking heb ik aan MAXWELL ontleend.

§ 62. Een middel om een overzicht te verkrijgen over het beloop der verschillende isothermen, ligt opgesloten in de formule

$$(p_t - p_0) = \frac{(1 + a)(1 - b)}{v - b} a t.$$

Hieruit blijkt, dat als een isotherme geconstrueerd is, en 1 punt van een tweede gegeven, op eenvoudige wijze al de overige isothermen kunnen gevonden worden.

NEGENDE HOOFDSTUK.

Waarde van K.

§ 62. Wij kunnen er nu toe overgaan, de waarde van de constante K, welke LA PLACE in zijn theorie der capillariteit heeft ingevoerd, voor enkele vloeistoffen bij benadering te vinden. Daar zij niets anders is dan de aantrekking, waarmede de oppervlaktelaag naar binnengetrokken wordt, is zij dus bekend, zoodra de grootheid *a* bekend is voor die stof, en de grootheid van het volume. Wij zullen ze evenals hiervoor in atmosferen uitdrukken. Maar daar de waarnemingen over weinig stoffen zoo talrijk zijn als over koolzuur, dat door betrekkelijk geringen druk en bij geringe temperatuur, dicht bij den kritischen toestand verkeert, zal de bepaling van *a* bij de meeste stoffen, niet dan een ruwe benadering kunnen zijn. Wanneer ik dus voor enkele vloeistoffen het waag een waarde van K op te geven, dan is het niet, omdat ik die opgave juist genoeg acht om er zich mede tevreden te kunnen stellen; maar omdat ik het, bij de volkomen onbekendheid, waarin men tot hiertoe over die grootheid heeft verkeerd, zoodat er nog geen enkel op waarschijnlijke gronden steunend vermoeden omtrent de grootheid dier waarde is uitgesproken, het van gewicht acht, dat daarmede een begin gemaakt wordt. 't Is waar, LA PLACE heeft een vermoeden geopperd, en komt tot een uitkomst, maar die hij zelf onwaarschijnlijk moet noemen. Door de attractie van water op water, gelijk te onderstellen aan de attractie van water op licht, vindt hij dat de grootheid K gelijk te stellen is aan het gewicht van een zuil water

die een hoogte zou hebben van 10,000 maal den afstand van de aarde tot de zon. Maar niemand zal, sedert onze inzichten over de breking van het licht zoo gewijzigd zijn, dat vermoeden anders dan om der zonderlingheidswille de aandacht schenken. Daarin heeft LA PLACE recht, dat hij ze ontzaggelijk veel malen grooter onderstelt, dan zijn tweede grootheid H.

Mogelijke oorzaken van onnauwkeurigheid in de berekende waarde van K, zelfs al was a nauwkeurig bekend, zijn nog te vinden in de mogelijke verandering van de afmetingen van het molekuul met de temperatuur. Hebben wij in het begin daaraan slechts een invloed op b willen toekennen, het is niet te ontkennen, dat als de afmetingen van het molekuul veranderd zijn, en dus de centra dichter of minder dicht bij elkander kunnen komen gedurende de beweging, ook de attractie een verandering zal ondergaan, die zich bij de hoogste graden van verdichting, als het aantal botsingen zoo ontzaggelijk sterk is toegenomen, meer zal doen gevoelen, dan bij die volumes, welke wij tot hertoe beschouwd hebben.

Maar blijft er dus veel te onderzoeken over, eer wij gassen en vloeistoffen volkomen kennen, dat mag geen reden genoemd worden, om niet met de beperkte middelen, die ons op het oogenblik ten dienste staan, te doen al wat mogelijk is. En loopen wij daarbij misschien gevaar, zelfs het onmogelijke te willen, dat waartoe die middelen niet voldoende zijn, latere onderzoekingen, nu misschien deze zullen bijdragen, de aandacht op die belangrijke constante te vestigen, zullen daarover eerst uitspraak kunnen doen.

§ 63. De waarde a voor koolzuur hebben wij gelijk gevonden aan 0,00874 atmosfeer, bij een volume van ongeveer 509 liter per kilogram. Bij den hoogsten graad van verdichting, waartoe ANDREWS het bracht, nam het een volume in van $0,00205 \times 509$ of 1,043 liter. De stof had dus nagenoeg de densiteit van water. Het molekulair-volume is gelijk aan $\frac{0,0023 \times 509}{4}$ of 0,307 liter. Wij mogen den graad van verdichting van koolzuur bij dat volume echter zonder meer niet gelijk stellen met dat van water. Om over dien graad van verdichting te kunnen oordeelen moeten wij het schijnbaar volume vergelijken met dat der molekulen en die stof meer verdicht noemen, waarbij v een kleiner aantal malen b bedraagt En zoo blijken mocht, wat zeer waarschijnlijk is, dat het molekulair volume van een kilogram water grooter is, dan dat van een kilo-

gram koolzuur, dan moeten we, al zijn de schijnbare volumes ook gelijk, water een hooger grad van verdichting toekennen. Nu hebben wij wel telkens voor stoffen van geringer molekulair-gewicht een kleinere waarde van b gevonden; maar die voor b gevonden waarde, was niet in volstrekte eenheden uitgedrukt. Immers het betekende, welk gedeelte het molekulair-volume was, van dat, wat een kilogram onder den druk van 1 atmosfeer inneemt. En dat volume is omgekeerd evenredig met de molekulairgewichten. Was nu ook de waarde van b , zooals die vroeger gevonden is, evenredig met de molekulairgewichten, dan zou daaruit gevolgd zijn, dat de molekulen van 1 kilogram van alle stoffen even groot gedeelte van 1 liter innemen. Maar daar wij ten naaste bij de wet vonden, dat de waarden van b slechts evenredig waren met den vierkantwortel uit de molekulairgewichten, komen wij tot het besluit, dat de molekulen bevat in 1 kilogram stof te grooter volume innemen, naarmate de stof uit lichtere molekulen bestaat. Passen wij dit toe op water en koolzuur, dan volgt daaruit, dat als beide stoffen een gelijk uitwendig volume innemen, de grad van verdichting bij water grooter is, dan bij koolzuur.

Bij vloeibaar koolzuur heeft alles er op heen gewezen, dat onze voor K afgeleide waarde $K = \frac{a}{v^2}$ nog geldig is. Passen wij ze op dat nagenoeg 500 maal kleinere volume toe, dan vinden wij voor K de waarde van 2180 atmosferen. Bij het kritisch volume, het grootste vloeistofvolume, zouden we natuurlijk veel minder gevonden hebben, en wel slechts 180 atmosferen nagenoeg.

Met de constanten, die we voor lucht hebben gevonden, bepalen wij bij het kritisch volume, dat ongeveer 4,57 liter bedraagt, een waarde voor K slechts gelijk aan 24 atmosferen.

Nemen wij voor ether de waarden voor a en b , zooals die uit de schatting van de kritische omstandigheden door CAGNIARD DE LA TOUR berekend zijn, dan vinden wij bij het vloeistofvolume, zooals dit bij 0 graden is, $K = 1310$ atmosferen, terwijl het molekulair-volume $\frac{b}{4}$ gelijk is aan 0,375 liter. Daar het uitwendig volume 1,36 liter bedraagt, is dus de grad van verdichting bij ether van 0 graden en onder een uitwendigen druk van 1 atmosfeer, kleiner dan wij bij het hiervoor beschouwde volume van koolzuur hebben gevonden. De waarde 1310 atmosferen kan dus met eenig vertrou-

wen aangenomen worden, als namelijk de kritische omstandigheden door CAGNIARD DE LA TOUR nauwkeurig bepaald zijn. Zooals reeds vroeger is opgemerkt, is het niet zeker of bij de waarnemingen wel genoeg er op gelet is, of werkelijk het kritisch volume aanwezig was.

Voor alcohol hebben wij ook gegevens uit waarnemingen van van CAGNIARD DE LA TOUR, die de kritische temperatuur op 256 graden, en de kritische druk op 119 atmosferen schatte. Hieruit

berekenen wij $\frac{a}{b}$ gelijk aan 6,53, en $b = 0,00203$. Daar het molekuul alcohol $\frac{23}{22}$ maal meer weegt dan het molekuul koolzuur, zou-

den we hier een afwijking van den steeds bevestigd gevonden regel hebben, dat b voor zwaardere molekulen grooter is. Maar zoolang we niet weten of de alcohol watervrij en luchtvrij was, en het volume niet kleiner dan het kritisch volume was, en dus de waargenomen druk grooter dan de kritische druk, hebben wij geen genoegzamen grond, om hier een afwijking te stellen. Ik waag het dus b op 0,0023 aan te nemen, en dus a gelijk aan 0,015 te berekenen. Uit die getallen vinden wij voor K bij een vloeistofvolume van 0 graden, de waarde 2330 atmosferen. Met de waarde zooals de gegevens van CAGNIARD DE LA TOUR die levert, hadden we ongeveer 2050 gevonden. Volgens de eerste waarde, voor b gekozen, vinden we het molekulaire volume gelijk aan 0,247 liter, met de tweede waarde 0,28 liter. Daar het uitwendig volume gelijk is aan 1,234 liter is de graad van verdichting bij alcohol nog kleiner dan bij ether.

Ook voor zwavelkoolstof hebben wij uit de kritische omstandigheden a en b kunnen berekenen. Wij vonden voor b de waarde 0,0032, en dus $a = 0,022$. Daar het vloeistofvolume bij 0 graden en 1 atmosfeer druk ongeveer 352 maal kleiner is, dan het dampvolume onder die omstandigheden zijn zou, vinden wij voor K de waarde van 2975 atmosferen. Het molekulaire volume vinden we gelijk aan 0.265 liter.

Voor andere vloeistoffen zijn mij geen gegevens bekend. Voor water geeft CAGNIARD DE LA TOUR nog de kritische temperatuur op, waaruit we tot een waarde van $\frac{a}{b}$ gelijk aan 8,5 besluiten. Maar noch kritisch volume, noch kritische druk konden bepaald worden.

§ 65. Toch kan het zijn, dat nog iets in staat is, ons voor andere

vloeistoffen, al is het dan ook bij zeer ruwe benadering, een denkbeeld te geven omtrent die belangrijke grootheid. Schrijven we de isothermische lijn daartoe onder de volgende gedaante

$$(p + K)(v - b) = C(1 + \alpha t), \dots \dots \dots (1)$$

In deze vergelijking stelt p voor den uitwendigen druk en K den molekulairen druk, gemeten in atmosferen, en zoo v het vloeistof-volume bij t graden in liters uitdrukt, moet C op weinig na het aantal liters uitdrukken, dat een kilogram der stof als damp onder den druk van 1 atmosfeer inneemt. In deze vergelijking zijn K en waarschijnlijk ook b functien van v . Differentieeren wij deze vergelijking, t standvastig onderstellende, dan verkrijgen wij

$$(p + K) \doteq - (v - b) \frac{\frac{dp}{dv} + \frac{dK}{dv}}{1 - \frac{db}{dv}}$$

Bij de meeste vloeistoffen, vooral als de temperatuur veel lager is dan de kritische temperatuur, is p zeer klein vergeleken bij K . De uitdrukking $\frac{dp}{dv}$ is, als β den coëfficient van samendrukbaarheid voorstelt, gelijk aan $-\frac{1}{v\beta}$. Dus kunnen wij deze vergelijking ook aldus schrijven

$$K = (v - b) \frac{1 - \frac{dK}{dv}}{1 - \frac{db}{dv}}$$

Daar $\frac{dK}{dv}$ negatief en $\frac{db}{dv}$ positief is, begaan we dus een dubbele fout, zoo wij als vereenvoudiging schrijven

$$K = \frac{v - b}{v\beta} \dots \dots \dots (2)$$

Maar over de hoegrootheid van de fout kunnen we à priori moeielijk een oordeel vellen. Beproeven wij om te zien, of de laatste vergelijking eenigsints bruikbaar is, ze op vloeistoffen, waarvoor we K berekend hebben, en waarvoor de waarde β tegelijk, volgens nauwkeurige waarnemingen gevonden is.

Vermenigvuldigen we vergelijking (2) met (1), dan verkrijgen wij

$$K^2 = \frac{C_0(1 + \alpha t)}{v\beta} \dots \dots \dots (3)$$

Voor ether is $C_0 = 302$, $v_0 = \frac{1}{0,7365}$ en $\beta = 0,000111$.

Vergelijking (3) levert ons voor K dan de waarde van 1400 atmosferen, terwijl wij ze vroeger op 1310 atmosferen berekend hadden.

Voor alcohol is $C_0 = 486$, β bij $13^{\circ}1 = 0,0000904$ en $v = \frac{1,0137}{0,8095}$.

Uit deze gegevens vinden we $K_{13^{\circ}1} = 2070$ atmosferen en dus $K_0 = 2070 \times 1,0137^2 = 2120$. Vroeger vonden wij $K_0 = 2050$ atmosferen uit de getallen, zooals die uit de gegevens van CAGNIARD DE LA TOUR volgden.

De bijna volkomen overeenstemming in getallen, welke langs een wettigen weg verkregen waren, en die welke uit de benaderde formule (3) volgen, kan een toevallige zijn. Bij de zeer verschillende graden van verdichting, waarin vloeistoffen verkeerden, kan het mischien ook voorkomen, dat de overeenstemming minder groot zou zijn. Maar als het ons alleen te doen is om ons eenigzins een denkbeeld over de waarde van K te vormen, vind ik mij door die overeenstemming gerechtvaardigd, de formule (3) te gebruiken.

Passen wij ze toe op water, dan vinden wij K gelijk aan 5000 atmosferen.

Op kwik toegepast, levert formule (3) voor K de waarde van 22,500 atmosferen.

TIENDE HOOFDSTUK.

Molekulaire afmetingen.

§ 66. Gaan wij er nu toe over, de waarde K te vergelijken met de tweede constante H, die LAPLACE in zijn theorie der capillariteit heeft ingevoerd, en de conclusien te maken, die uit de vergelijking dier twee waarden te trekken zijn. Wij weten het wiskundig verband tusschen die twee grootheden; als K voorgesteld wordt door

$$\int_0^{\infty} \psi(x) dx,$$

moet H voorgesteld worden door

$$\int_0^{\infty} x \psi(x) dx.$$

De krachten door $\psi(x)$ voorgesteld zijnde, kunnen wij $x \psi(x)$ als momenten beschouwen ten opzichte van het oppervlak. En daar $\psi(x)$ vloeiend en snel afneemt tusschen de waarde $x=0$ en $x=q$, als q den straal van attractie voorstelt, zullen wij H gelijk kunnen stellen aan $x_1 K$, waarin x_1 misschien een zeker gedeelte van q is.

De waarden H zijn door de proeven over capillariteit bekend. Zij zijn voor de stoffen, waarvan wij K berekend hebben, de volgende:

	K	H
Ether	1300 atm.	3,7 milligram-millimeter.
Alcohol	2100 „	5,0 „
Zwavelkoolstof . .	2900 „	6,6 „
Water	5000 „	15,5 „
Kwik	22500 „	110,0 „

Drukken wij K uit in milligrammen, een vierkanten millimeter als eenheid van oppervlak nemende, gelijk zulks bij de opgegeven waarden van H het geval is, dan vinden wij voor bovengenoemde vloeistoffen de volgende waarde voor x_1 :

$$\text{Ether } x_1 = \frac{3,7}{13\,000\,000} = 0,000\,000\,29 \text{ millimeter.}$$

$$\text{Alcohol } x_1 = \frac{5}{21\,000\,000} = 0,000\,000\,25 \quad ,,$$

$$\text{Zwavelkoolstof } x_1 = \frac{6,6}{29\,000\,000} = 0,000\,000\,23 \quad ,,$$

$$\text{Water } x_1 = \frac{15,5}{50\,000\,000} = 0,000\,000\,31 \quad ,,$$

$$\text{Kwik } x_1 = \frac{110}{225\,000\,000} = 0,000\,000\,49 \quad ,,$$

§ 67. Al nemen wij nu ook ϱ eenige malen grooter, het is niet waarschijnlijk, dat het zooveel malen moet zijn, dat wij voor ϱ zouden vinden de waarde, die QUINCKE (Pogg. Ann. CXXXVII, pag. 402) daarvoor, trouwens niet zonder voorbehoud, uit zijn proeven afleidt. Hij vindt n. l. $\varrho = 0,000\,050\,00$ millimeter; zelf erkennende, dat zijn uitkomst belangrijk grooter is, dan hij zelf verwachtte en volgens onze kennis der capillaire verschijnselen te wachten was.

Wij kunnen bovenstaande waarde voor x_1 gebruiken om aan te toonen, dat het voornamelijk op het oogenblik van aanraking is, dat zich de attractie openbaart. Wij zullen namelijk door de volgende berekeningen vinden, dat x_1 slechts weinig grooter kan zijn dan de afstand, waarop zich de centra van twee molekulen bij de botsing bevinden.

Wij hebben n. l. vroeger gevonden, dat de gemiddelde weg door de volgende formule kan worden voorgesteld:

$$l = \frac{\lambda^3 - \frac{2}{3} \pi s^3}{\frac{4}{3} \pi s^2}$$

In deze formule beteekende λ de afstand der centra der deeltjes in hun gemiddelden stand, en s de afstand der centra op het oogenblik der botsing. Door teller en noemer met n het aantal der aanwezige deeltjes te vermenigvuldigen, en door v het uitwendig volume en door b vier maal het molekulaair-volume voor te stellen, komt zij onder de volgende gedaante

$$l = \frac{v - b}{2b} s.$$

De grootheden v en b kennen wij voor sommige stoffen. Zoodra nu l bekend is, vinden we uit de laatste formule s .

Nu heeft MAXWELL (Phil. Mag. XX, pag. 31) voor atmosferische lucht van 15° en bij een druk van 1 atmosfeer l gelijk gevonden aan

$$0,00007 \text{ millimeter.}$$

En hierboven vonden wij voor b onder nagenoeg dezelfde omstandigheden $0,00197 v$.

Hieruit volgt voor s de waarde van ongeveer

$$0,000\ 000\ 28 \text{ millimeter.}$$

Nu wij die waarde van l en s voor lucht kennen, moeten wij ze voor andere stoffen trachten te bepalen, bij dezelfde omstandigheden.

Wij geraken tot de kennis daarvan op de volgende wijze:

Laat b_1 voorstellen viermaal het aantal liters, dat de molekulen van 1 kilogram lucht onder de gewone omstandigheden innemen.

Stellen wij het aantal molekulen door n_1 voor, dan is $\frac{b_1}{4 n_1}$ het

volume van 1 molekuul lucht; de afmetingen van het molekuul zijn

dus evenredig aan $\sqrt[3]{\frac{b_1}{4 n_1}}$. Stellen b_2 en n_2 dergelijke grootheden

voor bij een andere stof; dan hebben wij blijkbaar

$$\frac{s_1}{s_2} = \sqrt[3]{\frac{b_1 n_2}{b_2 n_1}}$$

Maar volgens de vroeger voor l_1 en l_2 gegeven waarden, is op weinig na

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{v_1 s_1 b_2}{v_2 s_2 b_1}.$$

En door m_1 en m_2 de molekulairgewichten voorstellende, is

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

en dus

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{m_2^2 b_2^2}{m_1^2 b_1^2}$$

of als wij b niet in liters uitdrukken, maar zooals vroeger, in gedeelten van het volume, dat de stof bij 0° en 76 c. m. druk inneemt

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^3 = \frac{b_2^2}{b_1^2}$$

Uit deze formule berekenen wij de waarde van l voor die stoffen, waarvan wij b kennen.

Ether	$l = 0,000\ 04$	millimeter
Koolzuur	$l = 0,000\ 063$	„
Alcohol	$l = 0,000\ 068$	„

En daaruit s berekenende

Ether	$s = 0,000\ 000\ 40$	millimeter
Alcohol	$s = 0,000\ 000\ 27$	„

§ 68. Dat wij s zelfs grooter vinden dan x_1 , is zeker verrassend. Maar bij al deze berekeningen kan er natuurlijk slechts spraak zijn van benaderingen. Wij waren geheel afhankelijk van de door MAXWELL voor lucht gevonden waarde voor l . Daarenboven is er geen noodwendige tegenstrijdigheid in de uitkomst. De lijn die de centra verbindt gedurende de botsing, staat toch slechts bij uitzondering loodrecht op het oppervlak. Mij dunkt, uit deze uitkomsten moeten wij het besluit trekken, dat de straal van de sfeer van attractie eigenlijk gelijk kan gesteld worden met den afstand van de centra der botsende deeltjes. Het liet zich dan ook vooraf verwachten, dat de attractie door een molekuul gedurende den stoot uitgeoefend, verreweg zou overtreffen de attractie, die het op andere dan rakende afstanden zou uitoefenen. Volgens deze uitkomst moeten we x_1 niet als middenwaarde beschouwen; en dus de vroegere analytische afleiding in zoover vereenvoudigen, dat wij niet de laag ter dikte van de sfeer van attractie weder onderverdeelen, maar ze als een enkele ondeelbare laag beschouwen. Ik beweer niet, dat op anderen dan den rakenden afstand geen aantrekking zijn zou, maar dat op dien afstand de aantrekking zooveel malen grooter is, dat die alleen in rekening behoeft gebracht te worden.

Hoe verrassend deze uitkomst ook is, zij was eenigsints te verwachten. Zij vooral werpt het denkbeeld van volkomen gassen geheel omver. Volgens deze uitkomst is het aan de volkomen nadering door de beweging toe te schrijven, dat de molekulaire krachten merkbare waarde hebben, ook bij eenigsints groot volume. En daar het aantal botsingen in elk bepaald deel, en dus ook in de oppervlakte, evenredig is aan de tweede macht der densiteit, (MAXWELL, Phil. Mag. XIX, pag. 27) is zij wel veel sterker bij zeer dichte stofmassa's; maar die molekulaire kracht aan gassen ooit te willen ontkennen, is het aantal botsingen en dus de beweging weg te denken. Zij stelt dus de beteekenis der botsingen in een nieuw licht. Tot hiertoe beschouwde men ze alleen als de oorzaak, die zich tegen het kleiner worden van het volume verzet. Volgens onze uitkomst vervullen zij tegelijk ook de tegengestelde rol. Zij zijn ook de oorzaak, dat er merkbare aantrekking is. In deze uitkomst is geen tegenspraak gelegen met onze eerste onderstelling. Zij doet niets anders dan ze nader toelichten. Alleen, als wij dit à priori hadden mogen aannemen, waren wij spoediger in staat geweest, de gedaante onzer isotherme te vinden. Nu wij dit niet vooraf als bewezen mochten stellen, waren wij wel genoodzaakt den langeren weg te volgen.

§ 69. Daar wij de waarde van b voor sommige stoffen hebben leeren vinden, hebben wij op onze voorgangers vooruit, dat wij in staat zijn geweest den diameter van een molekule te berekenen, dus het absolute volume van een molekule te bepalen; maar dan ook tegelijk het aantal molekulen, in een bepaald deel der ruimte voorhanden, te vinden. Reeds vroeger evenwel is beproefd, dat aantal te bepalen. Onder anderen komt STONEY (Phil. Mag. XXXVI, pag. 139) tot een uitkomst, voor een gedeelte evenwel gegrond op een vermoeden, door CLAUSIUS (Abhandlung XV) uitgesproken, dat wij bij de permanente gassen, onder den druk van een atmosfeer, mogen aannemen, dat de molekulen slechts $\frac{1}{10000}$ gedeelte van het geheele volume vullen. Maar als CLAUSIUS van volume der molekulen spreekt, bedoelt hij altijd 8 maal het werkelijk volume. Het aantal molekulen, bevat in 1 kub. millimeter gas bij 0 gr. en 76 c. m. druk, vermoedt STONEY op millioen tot de 3^{de} macht, of een eenheid gevolgd door 18 nullen. Wij bepalen volgens onze voor s bij atmosferische lucht gevonden waarde $s = 0,000\ 000\ 28$ millimeter, het volume van elk molekule, bolvormige gedaante, ondersteld op

$$\frac{1}{6} \pi \times 0,000\ 000\ 28^3 \text{ kub. millimeter}$$

en daar wij het gezamenlijk volume van al de molekulen lucht, in 1 kub. millimeter voorhanden, op

$$\frac{0,001976}{4} = 0,000494 \text{ kub. millimeter}$$

vonden, wordt het gevraagde aantal uitgedrukt door een 5 gevolgd door 16 nullen. Dus ongeveer het twintigste gedeelte van STONEY's aantal. Maar voorzeker moeten wij het vernuft bewonderen, waarmee, door een bloote greep, op een eenvoudig vermoeden, een getal werd gevonden, dat wij kunnen noemen van dezelfde afmetingen als het getal, dat onze berekeningen te voorschijn brengen. Ofschoon er in STONEY's wijze van berekening en de onze eenige overeenkomst is, bestaat er toch dit groote verschil, dat STONEY eerst tracht een denkbeeld te krijgen over den gemiddelden afstand der molekulen onder genoemde omstandigheden, om daaruit tot het aantal te besluiten; terwijl wij zochten de grootte van een molekuul en het volume van allen te samen, om daarnit het aantal te vinden. Omgekeerd kunnen wij nu gemakkelijk vinden, hoe groot de afstand der molekulen van een gas gemiddeld is, onder de normale omstandigheden, als wij kubische rangschikking der deeltjes onderstellen. Wij vinden voor dien afstand de waarde

$$\sqrt[3]{\frac{1}{50000,000000,000000}}$$

of ongeveer 0,0000025 millimeter.

STONE had die begroot op 0,000001 millimeter. Het vermoeden van CLAUSIUS hebben wij dan ook niet volkomen bevestigd gevonden; wij vonden dat 8 maal het molekulaire-volume bij lucht $\frac{1}{50}$ gedeelte der totale ruimte beslaat. Ik behoef hier voorzeker niet opnieuw in het licht te stellen, dat de invloed van dit groote volume tegengewerkt wordt door een tegengestelden invloed der attractie. Van daar dat CLAUSIUS, die den invloed der attractie niet in aanmerking nam, het molekulaire-volume niet hoog genoeg durfde stellen.

Daar bij alle gassen onder de zelfde omstandigheden evenveel molekulen in gelijke ruimte zijn, is de laatstgenoemde afstand 25×10^{-7} millimeter een algemeene uitkomst. Maar daar de dikte der molekulen zelve verschilt, is het voor allen niet even

juist, als wij, zooals dat bij lucht het geval is, die dikte nagenoeg het $\frac{1}{10}$ stellen van den molekulairen afstand onder de vroeger genoemde omstandigheden. Bij waterstof daalt dit op $\frac{1}{15}$.

Het zal dus nimmer mogelijk zijn, het volume van lucht tot op $\frac{1}{1000}$ van het volume bij 1 atmosfeer druk te brengen. Bij waterstof zou het limiet-volume $\frac{1}{3700}$ bedragen van dat bij 1 atmosfeer drukking.

Het absolute gewicht van 1 atoom waterstof, wordt gevonden op ongeveer

$$10^{-21} \text{ milligram.}$$

ELFDE HOOFDSTUK.

Toepassing op de mechanische warmte-theorie.

§ 70. Wij zullen door een voorbeeld de waarde onzer beschouwingen over gassen voor de mechanische theorie der warmte aantoonen.

Lang heeft men gemeend, dat de uitzetting van een gas, wanneer het geen uitwendigen druk te overwinnen heeft, zonder warmteverlies plaats grijpt. De zeer bekende proef van JOULE heeft, meende men, dit proefondervindelijk bevestigd. En deze meening is dan ook geheel in overeenstemming met het heerschend geloof, dat er gassen zijn, waarbij geen moleculaire werking is. Volgens de hierboven ontwikkelde beschouwing moet dit evenwel anders zijn. Al is het gas nog zoo sterk verdund, zoodat zelfs de gemiddelde afstand der molekulen sterk overschrijdt de grootst mogelijke waarde, welke men den straal van de sfeer van attractie wil toeschrijven, toch moet de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, welke een gas-massa bezit, volgens onze beschouwingen, afwisselend zijn naar den graad van verdunning. Immers er grijpen steeds botsingen plaats tusschen de bewegende molekulen, in verdunden toestand minder dan bij een dichtere opeenhooping. En gedurende den tijd, dat tengevolge der nadering bij de botsing, het eene molekuul in de onmiddellijke nabijheid van een ander is, hebben wij potentieel arbeidsvermogen verloren. Hiernit volgt, dat tot op zeer hooge graden van verdichting der stof, de hoeveelheid verloren arbeidsver-

mogen van plaats evenredig zal zijn aan de eerste macht der densiteit. Men zal dit dadelijk inzien, als men bedenkt, dat voor elk deeltje het aantal botsingen, in een gegeven tijd, bij een zelfde stof en bij een zelfde temperatuur, evenredig is aan de eerste macht van het aantal molekulen, in de eenheid van volume voorhanden. Bij hoogere temperatuur is tengevolge der snellere beweging het aantal botsingen wel grooter, maar in dezelfde mate is de duur van den tijd afgenomen, gedurende welken de molekulen in elkanders nabijheid zijn. En het zal niet gewaagd zijn, ten minste als eerste benadering hieruit te besluiten, dat de hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats niet van de temperatuur afhangt. Maar wordt de waarheid dezer beschouwingen toegegeven, dan ziet men ook lichtelijk in, dat de uitzetting van een gas, zonder dat er nitwendigen druk te overwinnen is, verkoeling tengevolge zal hebben, daar in ijeren toestand er in een zelfden tijd minder arbeidsvermogen van plaats verloren is, of met andere woorden, daar de uitzetting meer arbeidsvermogen van plaats oplevert. Reeds in 1854 is door JOULE en THOMSON het proefondervindelijk bewijs geleverd voor de waarheid van dit gevolg onzer theorie. Bij alle gassen, zelfs bij waterstof, werd door hen een afkoeling waargenomen. Het is voorzeker te verwonderen, dat dit feit alleen reeds niet voorlang er op opmerkzaam gemaakt heeft, dat zelfs bij de permanente gassen, de verschijnselen zonder moleculaire aantrekking aan te nemen niet te verklaren zijn.

§ 71. Bij de berekening der hoeveelheid arbeidsvermogen van plaats, die bij de uitzetting gewonnen wordt, speelt onze constante a de hoofdrol. Immers wij hebben gezien, dat deze constante, ten minste bij gassen, juist zijn bestaan aan die kracht, die gedurende de botsing uitgeoefend wordt, te danken heeft. Daar wij vroeger reeds hebben opgemerkt, dat wij de kracht alleen als bestaande mogen aanmerken in de oppervlakte van de gasmassa, valt het ons gemakkelijk een uitdrukking te vinden voor den arbeid dier kracht.

De kracht zelve heeft den vorm $\frac{a}{v^2}$ en dus het voortgebracht arbeidsvermogen van plaats als het volume van v_1 tot het grootere volume v verandert, wordt voorgesteld onder vorm

$$\int_{v_1}^v \frac{a}{v^2} dv = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v} \right).$$

Zoo iemand bezwaar mocht hebben tegen het weglaten der krach-

ten binnen in de massa, die moge ze in rekening brengen. Maar zijn uitkomst zal volkomen gelijk zijn aan de onze. Om dat in te zien, denke men zich de gasmassa verdeeld in n horizontale lagen en besloten in een cilindervormig vat, dat zijn doorsnede onveranderd houdt. Door de onderste laag, die wij gedurende de uitzetting onbeweeglijk denken, wordt de tweede aangetrokken. Door de tweede de derde enz. Zet het gas zich uit, dan verwijderen zich al de lagen van elkander; maar die meerdere afstand, waarop twee lagen van elkander verwijderd zijn, is hoe groot n ook genomen is, steeds $\frac{1}{n}$ gedeelte van de opheffing, die het bovenvlak heeft ondervonden.

De som van al de partieele hoeveelheid arbeid, zal dus juist even groot gevonden worden, als of men alleen de aantrekking, die de bovenste laag ondervindt, in rekening had gebracht, en voor den afgelegden weg had genomen, den afstand waarover die laag verplaatst is.

Kon men de proef doen in een ledige ruimte, dan moest de afkoeling van het gas equivalent zijn aan de hoeveelheid arbeidsvermogen $a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v} \right)$. De wijze, waarop JOULE en THOMSON de proef hebben ingericht, maakt evenwel de berekening iets ingewikkelder. Een gas onder hoogere drukking p_1 werd door een poreuse stof geperst in een ruimte, waar de standvastige drukking p heerschte. Is v_1 het oorspronkelijk volume en v het volume, dat de stof inneemt onder de drukking p , dan is op het gas uitgeoefend een arbeid $p_1 v_1$ en door het gas aan de andere zijde verricht een arbeid $p v$. Als het product $p v$ grooter is dan het product $p_1 v_1$, zal ook dit een oorzaak van afkoeling van het gas zijn, maar die ook in rekening kan gebracht worden.

Noemen wij t_1 de temperatuur bij het volume v_1 en t de temperatuur bij het volume v , waarbij $t_1 > t$ is, dan bestaan de twee volgende betrekkingen

$$p v + \frac{a}{v} - b p - \frac{a b}{v^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + a t)$$

en

$$p_1 v_1 + \frac{a}{v_1} - b p_1 - \frac{a b}{v_1^2} = (1 + a)(1 - b)(1 + a t_1).$$

Wij moeten het verschil $p v - p_1 v_1$ bepalen. Ten naaste bij vinden wij

$$p v - p_1 v_1 = - (1 + a) (1 - b) \alpha (t_1 - t) + \left\{ \frac{a}{1 + \alpha t} - b \right\} (p_1 - p)$$

En deze hoeveelheid gewonnen arbeidsvermogen van plaats, gevoegd bij de hoeveelheid, die inwendig gewonnen is, moet equivalent zijn aan de warmte, die het gas door zijn afkoeling verliest.

Maar in bovenstaande vergelijking is als eenheid van druk, de druk van 1 atmosfeer aangenomen, en als eenheid van volume dat der gewichtseenheid gas bij 0 graden onder dien druk. Om den arbeid in kilogrammeters uit te drukken, moeten wij die uitdrukking bij lucht met $\frac{10334}{1,293}$ vermenigvuldigen. Zoodat de totale hoeveelheid gewonnen arbeidsvermogen van plaats gelijk is aan

$$- \frac{10334}{1,293} (1 + a) (1 - b) \alpha (t_1 - t) + \left\{ \frac{2a}{1 + \alpha t} - b \right\} \frac{10334}{1,293} (p_1 - p)$$

kilogrammeter. Maar in deze vergelijking blijft p_1 en p nog steeds in atmosferen uitgedrukt.

Daar het kilogram gas $t_1 - t$ graden is afgekoeld, heeft het $c_1 (t_1 - t)$ calorien afgestaan, als c_1 de specifieke warmte bij standvastig volume voorstelt. En dus komen wij tot de volgende benaderde vergelijking

$$\left\{ 424 \times c_1 + \frac{10334}{1,293} (1 + a) (1 - b) \alpha \right\} (t_1 - t) = \left(\frac{2a}{1 + \alpha t} - b \right) \frac{10334}{1,293} (p_1 - p).$$

Maar de factor van $t_1 - t$ is, zooals men uit de mechanische theorie der warmte weet, gelijk aan $424 \times c$, als c de specifieke warmte bij standvastigen druk is; en in aanmerking nemende, dat a bij lucht = 0,002812 en $b = 0,001976$ gevonden is, en c de waarde 0,2377 heeft, wordt de laatste vergelijking, t op 17° stellende:

$$(424 \times 0,2377) (t_1 - t) = \frac{10334}{1,293} \times 0,00332 (p_1 - p).$$

Is p_1 en p in kilogrammen per vierkanten meter gegeven, dan wordt deze vergelijking, door p_0 de waarde 10334 voorstellende

$$t_1 - t = 0,265 \frac{p_1 - p}{p_0}$$

of blijft p_1 en p in atmosferen uitgedrukt

$$(t_1 - t) = 0,265 (p_1 - p).$$

Zoover mij bekend is, is deze vergelijking hier voor het eerst theoretisch afgeleid. En de proef heeft ze op het overtuigendst bewezen waarheid te zijn. Immers voor dien factor, dien wij op 0,265 nagenoeg berekenden, werden door JOULE en THOMSON bij temperaturen, die niet veel van 17° verschillen, de volgende waarden gevonden

0,2502

0,2637

0,2429

0,2881

0,2606

0,2531

0,2565

Bij hoogere temperaturen moet die factor afnemen. Zoo zouden wij, als wij $t = 90^\circ$ stellen, de waarde 0,18 vinden. JOULE en THOMSON vonden bij die temperatuur 0,206, maar ook bij hoogere drukkingen, waardoor onze benaderde formule niet nauwkeurig genoeg meer is.

In het algemeen zal bij niet te hoogen druk voor de verschillende gassen de volgende vergelijking bestaan:

$$424 c (t_1 - t) = \frac{10334}{1,293 \times d_0} \left\{ \frac{2a}{1 + at} - b \right\} \frac{p_1 - p}{p_0}$$

Bij koolzuur, waar $a = 0,00874$, $b = 0,0023$, $d_0 = 1,525$ en $c = 0,2163$, vindt men bij ongeveer 18 graden

$$t_1 - t = 0,8 \frac{p_1 - p}{p_0}$$

JOULE en THOMSON vonden dien factor bij die temperatuur grooter en wel gelijk aan 1,15. Zij lieten evenwel niet koolzuur in een dampkring van koolzuur uitstroomen, maar in een buis, die met de dampkringslucht in verbinding stond. De reden voor die groote afwijking weet ik nog niet voldoende aan te wijzen. Bij de temperatuur van 91,5 graden, vonden zij 0,703, terwijl onze formule 0,62 levert.

§ 72. Het is niet van belang ontbloot te onderzoeken, of bij de bekende proef van JOULE genoegzame afkoeling te wachten was, om door den calorimeter te worden waargenomen. JOULE gebruikte lucht van 22 atmosferen spanning, in een koperen ontvanger van ongeveer 2,36 liter inhoud. De temperatuur was ongeveer 15° en

het gewicht bedroeg dus ongeveer 0,064 kilogram. Dit liet hij door het openen van een kraan dubbel zoo groot volume innemen. Hier hebben wij dus werkelijk een voorbeeld van uitzetting van een gas, zonder dat het uitwendigen druk verricht. De afkoeling zal dus geheel aan gewonnen inwendig arbeidsvermogen toe te schrijven zijn. Wij kunnen die, als v_0 het volume van 1 kilogram lucht voorstelt onder den druk van 1 atmosfeer, volgens het voorgaande vinden uit de formule

$$\int_{v_1}^v a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} dv = a p_0 v_0^2 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v} \right).$$

Hier stelt v_1 het oorspronkelijk volume, en $v = 2 v_1$ het eindvolume van 1 kilogram lucht voor. Daar v op weinig na

$$= \frac{1}{11} v_0 (1 + \alpha t)$$

is, wordt de waarde van het gewonnen arbeidsvermogen, ingeval 1 kilogram lucht aanwezig geweest was, ongeveer

$$\frac{11 \times a p_0 v_0}{1 + \alpha t} = \frac{11 \times 0,002812 \times 10334}{1,293 \times 1,055} = 234 \text{ kilogrammeter.}$$

De aanwezige hoeveelheid won dus ongeveer 15 kilogrammeter, of vernietigde een hoeveelheid warmte gelijk aan 0,035 caloriën.

Maar de calorimeter bevatte ongeveer 8 kilogram water, en denken wij dit gevonden aantal caloriën alleen aan het water ontrukkt, dan kon de afkoeling niet meer dan 0,0045 graden bedragen, terwijl, als men de geheele waterwaarde van het vat en den ontvanger in rekening brengt, dit getal nog aanmerkelijk moet verlaagd worden. Nu geeft JOULE als het geringste temperatuurverschil, dat zijn thermometer toeliet waar te nemen, $\frac{1}{100}$ graad Fahrenheit, of ongeveer 0,003 graden Celsius; zoodat zelfs met de verbazende nauwkeurigheid, waarmede JOULE waarnam, het niet te verwonderen is, dat dit verschil hem ontsnapte. Had JOULE koolzuur gebezigd, dan zou hij waarschijnlijk afkoeling hebben kunnen waarnemen.

Het is licht in te zien, dat de afkoeling, die onder overigens gelijke omstandigheden door verschillende gassen teweeg gebracht zal worden, evenredig is aan de waarde, welke de constante a voor die gassen heeft. Het product $p_0 v_0$ is voor verschillende gassen omgekeerd evenredig met de dichtheid; maar als de ontvanger steeds denzelfden inhoud heeft, is het gewicht van het daarin bevatte gas

evenredig aan de dichtheid, zoodat die invloeden elkander opheffen. Bij koolzuur zou de calorimeter dus ruim 0,01 graad afgekoeld zijn.

Uit dit alles zien wij, dat de stelling van JOULE, zooals hij die in 1845 uitsprak, (zie: Das Mechanische Wärme-equivalent. Abhandlungen von JOULE, 1872, pag. 68) „dat er geen temperatuursverandering plaats vindt, als men de lucht zich zoodanig laat uitzetten, dat zij geen mechanische kracht te ontwikkelen heeft,” onjuist is. Niet dat daardoor de verdiensten van JOULE eenigermate verminderd worden; hij zelf heeft, zooals wij hierboven herinnerd hebben, niet lang daarna de niet volkomen juistheid van zijn stelling proefondervindelijk bewezen. Zelfs kan het niet anders dan gelukkig genoemd worden, dat JOULE in het begin geen afkoeling vond. Misschien dat de aanhangers van het begrip van „latente warmte” niet zoo gemakkelijk tot beter inzicht gekeerd waren, als tegenover de afkoeling, die een gas ondervindt, als het uitwendigen arbeid verricht, niet kon gesteld worden het volstrekt niet afkoelen, als die uitwendige arbeid ontbreekt. Maar had die stelling in den tijd, toen zij uitgesproken werd, groote waarde, — wij kunnen niet anders dan betreuren, dat met der daad zoo weinig erkend wordt, dat JOULE later het niet juist zijn van zijn wet heeft aangetoond. Nog voortdurend spreekt men van volkomen gassen; men noemt ze ja ideaalgassen, maar handelt, alsof de in de natuur voorkomende gassen en dampen in dien ideaaltoestand verkeerden, en in plaats van vragen te beantwoorden, die de natuur ons stelt, houdt men zich bezig met het antwoord te geven op vragen, die men zich zelve gesteld heeft. Het is voorzeker een voordeel, dat de wetten der mechanische warmtetheorie, juist omdat zij niet gebaseerd zijn op de een of andere hypothese omtrent den aard of samenstelling der lichamen, onomstootelijke waarheden bevatten. Maar als deze overweging er toe leiden moest een dieper onderzoek naar het wezen der lichamen achterwege te laten, uit vrees van buiten den kring der onomstootelijke waarheden te geraken, dan zou men moedwillig een der wegen om nieuwe waarheden te vinden gesloten houden.

§ 73. De uitzetting van een gas, zooals dit bij de proef van JOULE geschiedt, heeft een afkoeling tengevolge, die wel, zooals wij zagen, moeielijk door een calorimeter is waar te nemen, maar toch aanzienlijk genoeg is, om door andere methoden te worden opgemerkt. Het gas namelijk koelt, als het geen warmte van buiten opneemt, een aantal graden af, dat niet mag verwaarloosd worden

Wij vonden dat er bij de proef van JOULE 0,035 caloriën verloren gingen. Denkt men die alleen aan de gasmassa ontnomen, dan zal die $\frac{0,035}{0,064 \times 0,1683}$ graden afkoelen, en dit bedraagt ongeveer 3,5° Celsius. In het algemeen wordt het aantal graden gevonden uit de vergelijking

$$c_1 \delta_1 = A a p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_0}{v} \right)$$

Hierin is δ_1 het aantal graden, c_1 de specifieke warmte bij standvastig volume, en A het calorisch equivalent der arbeids-eenheid. De overige grootheden hebben de vroeger aangegeven beteekenis. Vergelijken wij dit aantal graden met de afkoeling, zooals die gevonden wordt, als de proef geschiedt op de wijze van JOULE en THOMSON, waarvoor het aantal graden ten naaste bij gegeven wordt door de volgende vergelijking, waarin c de spec. warmte bij standvastigen druk is:

$$c \delta = A p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1} - \frac{v_0}{v} \right) \{2a - b\},$$

dan zien wij, als v_1 en v in beide gevallen dezelfde zijn, dat

$$\frac{c_1 \delta_1}{c \delta} = \frac{a}{2a - b}$$

of

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{a}{2a - b} \times \frac{c}{c_1}$$

Bij lucht is dus δ_1 iets grooter dan δ . Bij koolzuur daarentegen zal δ_1 kleiner dan δ zijn.

§ 74. Tot hiertoe hebben we als bepaling van c , spec. warmte bij standvastigen druk, aangenomen de waarde

$$c = c_1 + A p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) a$$

De aldus gedefiniëerde waarde is evenwel niet geheel nauwkeurig, gelijk uit het volgende blijkt.

De warmte die noodig is, om een gas bij standvastigen uitwendigen druk te verwarmen, bestaat namelijk uit drieërlei hoeveelheid. Ten eerste de warmte, noodig om de levende kracht der beweging te vermeerderen; ten tweede de warmte, noodig om nieuw uitwendig arbeidsvermogen voort te brengen, en ten derde de warmte, die noodig is om inwendig arbeidsvermogen voort

te brengen. De eerste hoeveelheid noemen wij $c_1 dt$. De tweede $\Lambda p dv$, en de derde $\Lambda a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} dv$. Zoodat

$$c dt = c_1 dt + \Lambda \left\{ p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right\} dv.$$

Maar $\frac{dv}{dt}$ is als p standvastig blijft, gelijk aan

$$\frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b) \alpha}{\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right) - 2 a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \frac{v - b v_0}{v}}$$

en dus

$$\left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right) \frac{dv}{dt}$$

ongeveer gelijk aan

$$p_0 v_0 (1+a)(1-b) \alpha \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0^2}{v^2} \right)^2$$

of

$$c - c_1 = \Lambda a p_0 v_0 (1+a)(1-b) \left(1 + a \frac{p_0}{p} \frac{v_0^2}{v^2} \right)^2$$

Is de standvastige druk, zooals gewoonlijk, gelijk aan p_0 en noemen wij $v = v_0 (1 + \alpha_v t)$, dan wordt

$$c - c_1 = \Lambda a p_0 v_0 (1+a)(1-b) \left\{ 1 + \frac{\alpha}{(1 + \alpha_v t)^2} \right\}^2$$

Daar wij in de levende kracht der beweging onze temperatuurmaat hebben gevonden, is c_1 standvastig, maar blijkt dus ook c een temperatuursfunctie te zijn, en wel met t afnemende. Daar wij α_v vroeger ook als een temperatuursfunctie hebben leeren kennen, levert het zoeken naar $\int c dt$ een langwijligen vorm. Ten naaste bij vinden wij

$$\int_0^t \frac{c dt}{t} = c_1 + \Lambda p_0 v_0 \alpha (1+a)(1-b) \left\{ 1 + \frac{2\alpha}{1 + \alpha_v t} \right\}$$

De in deze vergelijking, en vroeger reeds meermalen voorkomende vorm

$$p_0 v_0 (1+a)(1-b)$$

is de limietwaarde, waartoe het product van drukking en volume

van 1 kilogram gas bij voortgezette verdunning bij 0 graden nader, gelijk uit onze vergelijking

$$p v = (1 + a)(1 - b) p_0 v_0 - a p_0 \frac{v_0^2}{v} + b v_0 p + a b \frac{p_0 v_0^3}{v^2}$$

blijkt als $v = \infty$ en $p = 0$ gesteld wordt.

§ 75. Zoeken wij de verhouding tusschen een element van den inwendigen en van den uitwendigen arbeid bij uitzetting van een gas, dan wordt die geleverd door de uitdrukking

$$\frac{a \frac{p_0 v_0^2}{v^2}}{p}$$

waarvoor we, als α_v de uitzettingscoëfficiënt voorstelt en v_0^1 het volume, dat de gasmassa inneemt bij 0 graden onder den druk p , waarbij de arbeid plaats grijpt, nagenoeg schrijven kunnen

$$\frac{a}{(1 + \alpha_v t)^2} \frac{v_0}{v_0^1}$$

Blijft de druk standvastig gedurende de uitzetting, dan zal v_0^1 dus niet veranderen voor de verschillende verhoudingen der elementaire arbeidshoeveelheden, maar daarentegen verandert t . Om de middenwaarde der verhouding tusschen nul en t te vinden, moet dus slechts de middenwaarde van $\frac{1}{(1 + \alpha_v t)^2}$ gezocht worden. Deze is nagenoeg $\frac{1}{(1 + \alpha_v t)}$. Bijgevolg is de verhouding tusschen den inwendigen arbeid en den uitwendigen gelijk aan

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t} \frac{v_0}{v_0^1}$$

Geschiedt de uitzetting bij den druk van 1 atmosfeer, dan is genoemde verhouding

$$\frac{a}{1 + \alpha_v t}$$

Dus voor lucht tusschen 0 en 100 graden ongeveer 0,002. Voor koolzuur 0,0064. De waarde der verhouding tusschen de elementaire hoeveelheden arbeid bij de temperatuur van 15° en bij den druk van 1 atmosfeer is voor lucht 0,0025, en voor koolzuur 0,0079. In de *Théorie Mécanique de la chaleur* van VERDET, pag. 102, worden laatstgenoemde verhoudingen bepaald op 0,0020

en 0,0080 uit de waarnemingen van JOULE en THOMSON. Het niet volkomen samenvallen der theoretisch gevonden waarde voor lucht en die, welke VERDET berekent, is aan de vele onnauwkeurigheden te wijten, welke VERDET bij zijn berekeningen begaat. Onder anderen gebruikt VERDET de empirische formule van REGNAULT voor de samendrukbaarheid van lucht met dezelfde coëfficiënten, welke REGNAULT aangeeft, terwijl hij voor druk en volume geheel andere eenheden heeft aangenomen. Aan dezelfde onnauwkeurigheid echter moet het volkomen samenvallen der waarde bij koolzuur worden toegeschreven. Wij hebben hiervoor reeds opgemerkt, dat onze berekende afkoeling bij koolzuur niet overeenstemt met die, welke JOULE en THOMSON opgeven. Maar de volkomen overeenstemming bij lucht is dunkt mij een waarborg voor de juistheid onzer beschouwingen.

Bij den druk van 1 atmosfeer is de verhouding der beide hoeveelheden arbeid zelfs voor koolzuur nog gering. Maar uit de benaderde formule voor die verhouding

$$V = \frac{a}{(1 + a_e t)^2} \frac{v_0}{v_0^1}$$

blijkt, dat zij bij hoogerem druk nagenoeg evenredig met dien druk zijn zal.

§ 76. De definitie, welke wij voor absolute temperatuur hebben aangenomen, is niet de eenige, welke voorkomt. Wij hebben ze evenredig gesteld met de levende kracht der progressieve beweging, en uit de gedaante der isotherme afgeleid, dat zij in de praktijk geleverd wordt door de spanning van een bepaalde hoeveelheid gas in een onveranderlijk volume aanwezig, welke ook de densiteit van dit gas is. Wij vonden namelijk de toename der temperatuur juist evenredig aan de toename der spanning. Van daar de gelijkheid in gang van alle gasthermometers.

In de Phil. Trans. 1854, pag. 351, geeft THOMSON eene andere definitie voor absolute temperatuur. Hij stelt voor, daarvoor aan te nemen het omgekeerde van de functie van CARNOT, en dus de temperatuur van een lichaam evenredig te stellen aan de hoeveelheid warmte, die het opneemt of afgeeft, als het bij standvastige temperatuur, volgens een omkeerbaar proces, zich uitzet of inkrimpt. Maar ofschoon THOMSON meent, dat de aldus bepaalde absolute temperatuur verschillen zal van die, welke een gasthermometer met

standvastig volume leveren zal, kunnen wij gemakkelijk aantonen, dat de twee zoo schijnbaar verschillende definities op hetzelfde neerkomen.

Noemen wij dQ de hoeveelheid warmte, die een gas in arbeid omzet, en dus van buiten moet opnemen, als het volume met dv toeneemt, bij een standvastige temperatuur t volgens onze definitie; dan is, omdat er zoowel inwendigen als uitwendigen arbeid te verrichten is,

$$dQ = A \left\{ p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right\} dv.$$

Is het een omkeerbaar proces, dan is p tegelijk de drukking van het gas. Maar dan kunnen wij in plaats van $p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2}$ ook schrijven, volgens de vergelijking der isothermische lijn

$$\frac{p_0 v_0 (1+a)(1-b)}{(v-bv_0)} (1+at)$$

en dus

$$dQ = \frac{A p_0 v_0 (1+a)(1-b)(1+at)}{1} \frac{dv}{v-bv_0}$$

En uit deze vergelijking volgt dadelijk, dat bij gelijk oorspronkelijk volume en gelijke volumeverandering, dQ evenredig is aan $(1+at)$, of aan de absolute temperatuur volgens onze definitie.

Bijgevolg zal $\int \frac{dQ}{1+at}$ voor een gesloten kringloop $= 0$ zijn. En

deze uitkomst is zelfs onafhankelijk van de bijzondere gedaante, welke wij voor den inwendigen arbeid gevonden hebben.

§ 77. Wij zullen nu volgens onze theorie het bekende vraagstuk behandelen, hoe een gas zich uitzet als het noch warmte afstaat, noch warmte van buiten ontvangt. De vergelijking:

$$c_1 dt + A \left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right) dv = 0$$

zal ons de gevraagde betrekking kunnen doen vinden. Door substitutie van de waarde

$$p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} = \frac{(1+a)(1-b)p_0 v_0 (1+at)}{v-bv_0},$$

wordt deze vergelijking:

$$\frac{c_1^\alpha dt}{1+\alpha t} + \Lambda p_0 v_0^\alpha (1+a) (1-b) \frac{dv}{v-bv_0} = 0$$

of na integratie

$$c_1 l \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = -\Lambda p_0 v_0^\alpha (1+a) (1-b) l \frac{v_1 - b v_0}{v_2 - b v_0}$$

Noemen wij de limietwaarde van c , spec. warmte bij standvastigen druk, voor $v = \infty$, c_2 , dan is

$$c_2 = c_1 + \Lambda p_0 v_0^\alpha (1+a) (1-b)$$

en dus

$$c_1 l \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = -(c_2 - c_1) l \frac{v_1 - b v_0}{v_2 - b v_0}$$

of

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = \left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0} \right) \left(\frac{c_2}{c_1} - 1 \right)$$

Deze vergelijking kunnen wij ook aldus schrijven:

$$\left(\frac{v_2 - b v_0}{v_1 - b v_0} \right) \frac{c_2}{c_1} = \frac{1+\alpha t_1}{v_1 - b v_0} = \frac{p_1 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_1^2}}{v_2 - b v_0} = \frac{p_2 + a p_0 \frac{v_0^2}{v_2^2}}{v_2 - b v_0}$$

De vergelijking der adiabatische lijn is dus

$$(v - b v_0) \frac{c_2}{c_1} \left(p + a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} \right) = \text{constant.}$$

Voor b en a gelijk 0, gaat zij over in de formule van POISSON.

TWAALFDE HOOFDSTUK.

Spanning der verzadigde dampen.

§ 78. Een der belangrijkste natuurwetten is voorzeker wel die, welke het verband moet aangeven tusschen de spanning en de temperatuur der verzadigde dampen. In den wedstrijd tusschen experiment en theorie, waarin dan eens deze en dan weder gene het wint, is in dit opzicht het experiment, vooral na de onderzoekingen van MAGNUS en REGNAULT, de theorie verre vooruit. Dat reeds vaak beproefd is, deze questie theoretisch op te lossen, kan men veilig aannemen; maar dat die pogingen nog altijd zonder succes zijn gebleven, is ontegenzeggelijk. Aan empirische formules voor deze betrekking ontbreekt het voorzeker niet. Reeds in „die Fortschritte der Physik van 1847” vindt men niet minder dan 40 verschillende formules, waarvan sommigen nog twee of drie dubbele voor de verschillende temperatuursgrenzen, waar binnen zij gelden moeten; en van die allen is slechts eene, n. l. die van HOLTZMANN of WREDE, theoretisch afgeleid, ten minste wat haar vorm betreft. Inderdaad evenwel moet ook deze als een empirische beschouwd worden. Want in plaats dat HOLTZMANN de theoretische waarden der in de formule voorkomende constanten durft gebruiken, moeten die waarden uit de waarnemingen zelve worden afgeleid. Dezelfde opmerking geldt voor een paar formules, in den laatsten tijd in de „Annales de chimie et de physique” door LOUP gegeven.

§ 79. Ofschoon het mij ook niet gelukt is, die gewichtige betrekking te vinden, zal ik toch een paar opmerkingen over dit

onderwerp mededeelen, die misschien niet geheel van belang ontbloot zijn.

Uit de vroegere opmerkingen over den loop der isotherme volgt, dat er natuurlijk slechts spraak kan zijn van een spanning van verzadigden damp beneden de kritische temperatuur, en dat de hoogste dezer drukkingen samen moet vallen met den kritischen druk, en daar wij die hebben leeren bepalen uit de twee grootheden, die den physischen aard der stoffen bepalen, kennen wij dus de grens, tot waar de gegeven betrekking zal moeten gelden. Gaan wij den loop der isothermen van lagere temperatuur na, dan ligt het voor de hand te onderzoeken, of misschien dat punt, waar de isothermische lijn haar maximumwaarde vertoont, de spanning en het volume der verzadigde dampen zal doen kennen. Het onderzoek leert echter, dat dit niet het geval is; en dat dus, zooals wij vroeger reeds hebben aangenomen, de spanning der verzadigde dampen kleiner is dan de door de isotherme geleverde maximumdruk.

Zoo is bijv. voor koolzuur van 0 graden de maximumdruk der isotherme gelijk aan 43 atmosferen, terwijl de spanning der verzadigde damp door REGNAULT (Mém. de l'Acad. XXVI, pag. 623) gelijk aan 36 atmosferen gevonden wordt. Het eenige, wat wij dus met behulp der isotherme vinden kunnen, is een waarde, waar de druk van den verzadigden damp beneden moet blijven. Ingeval deze twee spanningen gewoonlijk niet veel verschillen, had de kennis van dezen grooteren druk eenige waarde. Maar het is licht in te zien, dat het niet veel verschillen van deze twee drukkingen alleen kan voorkomen bij temperaturen, die niet veel lager zijn dan de kritische temperatuur; terwijl bij steeds lagere temperaturen de verhouding tusschen de twee bedoelde drukkingen steeds grooter en grooter zal worden. Zoo is bijv. voor koolzuur van $-25^{\circ}5$, de eene waarde 34 atmosferen, terwijl de andere slechts 17 atmosferen bedraagt.

Hieruit blijkt dus, dat om den druk van den verzadigden damp te vinden, men niet een raaklijn aan het hoogste punt trekken moet, maar, zooals wij dit ook gedaan hebben, een snijlijn, zoodanig dat zij de isotherme in 3 punten snijdt. Maar het is mij niet mogen gelukken in een der eigenschappen van de verzadigde dampen een kenmerk te vinden, waardoor opgemaakt zou kunnen worden, waar die lijn door de isotherme zal moeten getrokken worden.

Er is dan ook sterke twijfel bij mij gerezen, of de spanning der verzadigde dampen wel zal kunnen gevonden worden door beschouwingen, alleen aan de isothermische lijn ontleend. Vooral sedert, zooals wij pag. 83 zagen, aangetoond is dat die spanning bij gelijke temperatuur afhankelijk is o. a. van de gedaante van het oppervlak van de vloeistof.

§ 80. Maar toch kan op een andere wijze de isothermische lijn dienstig gemaakt worden om de gewenschte betrekking tusschen p en t te vinden, en wel door haar in verband te brengen met de aan de mechanische warmtetheorie ontleende betrekking:

$$\frac{r}{u} = A T \frac{d p}{d t}$$

Wat tot hiertoe de toepassing dezer formule in den weg stond, was de onbekendheid met den vorm van twee functiën u en r . Nu is het wel aan REGNAULT gelukt een eenvoudigen vorm voor r te vinden, maar deze is natuurlijk slechts een empirische. Toch zou men deze hebben kunnen gebruiken, en binnen de grenzen, waar tusschen deze betrekking van r geldt, ook p als functie van t hebben kunnen vinden, als er nog niet een tweede onbekende functie u de berekening in den weg had gestaan. Nu wij den vorm der isotherme kennen, is deze laatste zwaarigheid ten minste theoretisch opgelost. Wij kunnen namelijk v , en dus ook u , als functie van p en t in $\frac{r}{u} = A T \frac{d p}{d t}$ substitueeren. De integratie is evenwel dan niet in eindigen vorm uitvoerbaar.

Bij zeer geringe drukkingen, en dus zeer groote volumes, kan men de isotherme den vorm geven

$$p v = p_0 v_0 (1 + a) (1 - b) (1 + a t)$$

dus den vorm der zoogenaamde volkomen gassen. Tot bij welk volume dit geen merkbare fout geven zal, kan onder anderen gevonden worden door de waarde van v , welke dan ook met u gelijk gesteld kan worden, uit deze vergelijking op te lossen en te substitueeren in $\frac{r}{u} = A T \frac{d p}{d t}$. Deze vergelijking wordt dan

$$\frac{p r 273}{p_0 v_0 (1 + a) (1 - b) T^2} = A \frac{d p}{d t} \dots \dots \dots (a)$$

De waarden van a en b behoeven dan niet bekend te zijn, om deze laatste vergelijking te kunnen gebruiken. Immers $p_0 v_0 (1 + a) (1 - b)$ moet bij de verschillende gassen omgekeerd evenredig zijn met de theoretische densiteit. Zoo men dus voor een gas die waarde kent, is zij ook voor elk ander gevonden. De integratie van vergelijking (a) geeft voor waterdamp de volgende betrekking tusschen p en t bij verzadigde dampen, welke vergelijking echter slechts voor lage temperaturen zal kunnen gelden:

$$\log. \frac{p}{4,525} = \frac{11,4 t}{273 + t} - 6,277 \log. \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

De waarde 4,525 is het aantal millimeters, dat MAGNUS als de spanning van verzadigden damp bij 0 graden vindt. Verder is voor A de waarde 424, voor r de waarde van REGNAULT 606,5 — 0,695 t , en voor $p_0 v_0 (1 + a) (1 - b)$ de waarde $47,05 \times 273$ gesteld.

Hieronder volgt een reeks van maximumspanningen, uit deze formule berekend, en daarnaast die, welke MAGNUS uit zijn proeven door de empirische formule van WREDE afleidt.

t .	p berekend.	p volgens MAGNUS.	Vershil.
- 32	0,315	0,320	- 0,005
- 20	0,916	0,916	0
- 15	1,400	1,403	- 0,003
- 10	2,108	2,109	- 0,001
- 5	3,117	3,115	+ 0,002
- 3	3,632	3,624	+ 0,008
- 2	3,901	3,905	- 0,004
- 1	4,205	4,205	0
+ 1	4,866	4,867	- 0,001
2	5,236	5,231	+ 0,005
3	5,624	5,619	0,005
4	6,035	6,032	0,003
5	6,480	6,471	0,009
6	6,946	6,939	0,007
7	7,440	7,436	0,004
8	7,973	7,964	0,009
9	8,540	8,525	0,015
10	9,130	9,126	0,004
11	9,768	9,751	0,017
12	10,437	10,421	0,016
13	11,143	11,130	0,013

<i>t.</i>	<i>p</i> berekend.	<i>p</i> volgens MAGNUS.	Vershil.
14	11,898	11,882	0,016
15	12,697	12,677	0,020
16	13,542	13,519	0,033
17	14,44	14,41	0,03
18	15,38	15,35	0,03
19	16,35	16,345	0,005
20	17,43	17,396	0,034
25	23,63	23,582	0,048
27	26,6	26,55	0,05
30	31,67	31,602	0,068
35	41,9	41,893	0,007
40	54,97	54,969	0,001
41	57,96	57,969	— 0,009
42	61,07	61,109	— 0,039
43	64,31	64,396	— 0,086
50	91,64	91,96	— 0,32
60	147,43	148,58	— 1,15
70	229,2	232,6	— 3,4
80	345,6	353,9	— 8,3
100	727	760	— 33,0

Tot ongeveer 50 graden kunnen wij de verschillen als onbetekenend beschouwen. Daarboven levert onze formule steeds te kleine waarden, gelijk te wachten was.

De empirische formule van MAGNUS heeft de volgende gedaante

$$\log. \frac{p}{4,525} = \frac{7,4475 t}{234,69 + t}$$

en het is licht in te zien, dat voor niet groote waarden van *t* onze formule door een, gelijkvormig aan die van MAGNUS, kan vervangen worden, n. l.

$$\log. \frac{p}{4,525} = \frac{7,4475 t}{236 + 0,86 t}$$

§ 81. De bruikbaarheid der bovenstaande formule voor lage spanningen komt nog zekerder uit, als wij ze rechtstreeks toetsen aan de waarnemingen van REGNAULT. De volgende tabel, berekend met $p_0 = 4,54$ m. m., eene waarde welke waarschijnlijker is dan 4,6, welke REGNAULT bezigt, en die hij slechts daarom schijnt aangenomen te hebben, omdat ze het midden is tusschen zijn hoogste en zijn laagste aflezing, toont den hoogen graad van overeenstemming,

op vele plaatsen zelfs grooter dan die, welke zijn empirische formule met 5 constanten geeft.

t .	p berekend.	p waargenomen.	Vershil.
- 32,84	0,27	0,27	0
- 22,1	0,76	0,66	0,1
- 12,3	1,75	1,63	0,12
- 2,88	3,81	3,85	- 0,04
8,2	8,12	8,14	- 0,02
11,54	10,17	10,02	+ 0,15
16,46	14,00	13,83	+ 0,17
23,45	21,60	21,59	+ 0,01
35,13	42,33	42,29	+ 0,04
36,13	44,69	44,34	+ 0,35
44,38	69,26	69,25	+ 0,01
52,16	102,20	102,8	- 0,6
56,81	127,5	128,4	- 0,9

Beneden 50° is het grootste verschil bij $36^\circ 13$ en wel 0,35 m. m. Het verdient opmerking, dat zoowel de voorgaande als de volgende afwijkingen veel minder zijn. Het getal voor p , dat REGNAULT bij $16^\circ 13$ opgeeft, n. l. 44,34, is dan ook niet zonder willekeur gekozen. Neemt men bijv. serie a zijner proeven (tome XXI, pag. 504), dan vindt REGNAULT bij $36^\circ 42$ voor p 45,49 m. m. Nu geeft 1 graad verschil voor die temperatuur een toename in spanning gelijk aan 2,5 millimeter. Bijgevolg is p voor $t = 36^\circ 13$ gelijk aan 44,75, hetgeen met onze berekende waarde overeenstemt. Bij $t = 36^\circ 56$ vindt REGNAULT $p = 45,76$. Hieruit berekent men voor $t = 36^\circ 13$, $p = 44,69$, geheel gelijk aan onze berekende waarde. De waarde 44,34 schijnt genomen uit serie c . Maar die geheele serie levert te kleine waarden op, en wel voor toenemende waarden van t , steeds opklimmende verschillen. In serie m komt een waarneming voor, voor $t = 36^\circ 17$ $p = 44,65$, zoodat het buiten twijfel kan beschouwd worden, dat 44,69 veel dichter bij de waarheid is dan de opgave 44,34. Een dergelijke opmerking geldt voor de waarde van p bij $16^\circ 46$ en $11^\circ 54$. Zoo vindt men in serie b bij $t = 16,49$, $p = 14,05$; bij $t = 16^\circ 50$, $p = 14,09$ geheel in overeenstemming met onze berekening. Evenzoo in serie g bij $- 22^\circ 1$, $p = 0,73$.

Als men beneden 0 graden, de latente warmte vermeerderd met de latente smeltingswarmte, verkrijgt men een niet zoo goede over-

eenstemming tusschen de berekende en waargenomen waarde. Zoo vindt men bij $-32^{\circ}84$ in dat geval $p = 0,20$, terwijl wij vroeger in overeenstemming met de waarneming $0,27$ vonden.

§ 82. Wat is de reden, dat bij hoogere temperaturen de aldus berekende waarden veel kleiner zijn dan de waargenomen waarden? Vooreerst omdat pu , bij hoogere spanningen, niet meer gelijk mag gesteld worden aan $p_0 v_0 (1 + \alpha t)(1 + a)(1 - b)$, maar kleiner is.

Dus is $\frac{dp}{dt}$ in werkelijkheid grooter dan wij zouden stellen, als wij deze formule ook voor hoogere verdichting wilden toepassen. Maar het is ook waarschijnlijk, dat bij verzadigde dampen in het algemeen dergelijke onregelmatigheden voorkomen, als wij bij zwaveligzuur zelfs in onverzadigden toestand vonden. Bij een gegeven temperatuur moet dan, hetzij door splitsing van vroeger dubbele molekulen, of door een andere onbekende oorzaak, de spanning toenemen, meer dan wij zonder dat hadden mogen verwachten, en eerst bij een hoogere temperatuur, als de damp in normale omstandigheden verkeert, moet de spanning weder op meer geregelde wijze toenemen. Het komt mij waarschijnlijk voor, dat bij waterdamp bij 50° een dergelijke onregelmatigheid begint. De toename in p boven de berekende waarde is zoo groot, dat zij niet door de eigenschappen der isotherme alleen kan verklaard worden.

Ook voor andere stoffen kan men op de hier voor waterdamp gevolgde wijze, formules voor spanning van de verzadigde dampen afleiden, die tot op zekeren graad van verdichting, of tot zekere temperatuur, in nauwe overeenstemming gevonden worden met de waarneming.

§ 83. Wij hebben vroeger de minimumwaarde gezocht voor het product pv , maar in de onderstelling, dat t standvastig bleef. Wij kunnen de zaak algemeener stellen en onderzoeken, welke de voorwaarden zijn voor een maximum- of minimumwaarde voor dat product, als ook t verandert. Om een toepassing te leveren op de verschijnselen, welke verzadigde dampen vertoonen, zullen wij als voorbeeld behandelen het zoeken naar de maximumwaarde van het product pu , waarin $u = v - \varrho$, en ϱ het vloeistofvolume bij de temperatuur t .

Wij vinden uit

$$\frac{d(pu)}{dt} = 0, \frac{p_0 v_0 (1 + a)(1 - b) \alpha \frac{v}{v - b v_0} - \varrho \frac{dp}{dt} - p \frac{d\varrho}{dt}}{p_0 v_0^2 \left\{ \frac{a}{v^2} - \frac{b(1 + \alpha t)(1 + a)(1 - b)}{(v - b v_0)^2} \right\}} = - \frac{dv}{dt}$$

Maar uit de vergelijking der isotherme vinden wij

$$-\frac{dv}{dt} = \frac{\frac{dp}{dt} (v - b v_0) - p_0 v_0 (1 + a) (1 - b) a}{p - a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} + 2 a p_0 \frac{v_0^2}{v^2} b \frac{v_0}{v}}$$

De gelijkstelling dier waarden geeft na eenige herleiding de volgende vergelijking:

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{1}{p_0} \frac{dp}{dt} \frac{v - b v_0}{v} - a (1 + a) (1 - b) \frac{v_0}{v}}{(1 + a) (1 - b) (1 + a t) \frac{v}{v - b v_0} - 2 a \frac{v_0}{v} \left(\frac{v - b v_0}{v} \right)} = \\ & = \frac{(1 + a) (1 - b) a \frac{v}{v - b v_0} - \frac{p}{p_0} \frac{1}{v_0} \frac{dp}{dt} - \frac{p}{p_0} \frac{1}{v_0} \frac{d p}{dt}}{a - (1 + a) (1 - b) b (1 + a t) \left(\frac{v}{v - b v_0} \right)^2} \end{aligned}$$

Een nadeel van den vorm dezer vergelijking, dat ik niet heb kunnen ontgaan, ligt daarin, dat het volume van den verzadigden damp er in voorkomt. De grootheden p en $\frac{dp}{dt}$ kunnen wij als vrij nauwkeurig bekend achten, maar v moet of telkens uit de isotherme berekend worden, of door middel der latente warmte worden berekend. Nemen wij om die vergelijking te verifieeren de door ZEUNER berekende waarde van u te hulp, dan zullen wij ten minste ten naaste bij kunnen zien, of deze vergelijking met de ervaring in overeenstemming is. Zoo toonen de tafels van ZEUNER bij etherdampen een maximumwaarde van pu bij ongeveer 100 graden. Met de vroeger voor a en b gevonden waarden $a = 0,027$ en $b = 0,005$, is de waarde van het tweede lid bij die temperatuur nagenoeg 0,15. En deze waarde is slechts weinig van v en ook slechts weinig van t afhankelijk. De waarde van het eerste lid wordt nagenoeg 0,14 gevonden. Deze waarden kunnen geacht worden gelijk te zijn, vooral als men in aanmerking neemt, dat bij 10 graden hooger het eerste lid reeds 0,18 wordt, zoodat de gegeven vergelijking de maximumwaarde van pu bij een temperatuur slechts weinig hooger dan 100° zou plaatsen. Omgekeerd zou deze vergelijking kunnen gebruikt worden om één betrekking tusschen de twee constanten a en b te leveren.

Ik staak hierbij voorloopig mijne onderzoekingen over de eigenschappen en het gebruik der isothermische lijn. Ik heb getracht door dit onbekende gebied een pad te banen; en moge het op sommige plaatsen nog niet de soliditeit van lang betreden wegen bezitten, moge het elders slechts een voet breed zijn, of dwingen een sprong te wagen, ik heb bij het einde niet geschroomd, deze onderzoekingen onder de oogen der natuurkundigen te brengen. Waar wij tot hiertoe in volkomen onbekendheid verkeerden, heeft elke suggestie haar nut. Wij zagen dit in het voorbeeld van JAMES THOMSON. Veel meer dus een tot het einde toe volgehouden theorie, al vertoont zij ook hier en daar leemten en onvolkomenheden. De twee constanten, die in onze theorie optreden, hebben een echt physische beteekenis, n. l. volume en attractie, en dat zij in de aangegeven richting invloed moeten uitoefenen, zal door niemand geloochend worden. Veel blijft evenwel nog te onderzoeken en verklaren over, eer het terrein als geheel bekend moge beschouwd worden. Van dat nog te onderzoeken gedeelte heb ik in den loop dezer bladzijden het een en ander reeds aangewezen. Ik voeg daaraan toe het onderzoek omtrent de grootte der specifieke warmte en de latente warmte, het verband tusschen de grootte der constanten voor verschillende stoffen, welke hoogst waarschijnlijk op een niet specifiek werkende kracht wijzen, en het aanwijzen, dat deze moleculaire krachten niet anders zijn dan uitingen der Newtoniaansche wet van aantrekking. Mochten mijn onderzoekingen iets bijdragen tot het spoediger aanbreken van dien schoonen tijd, dien w. THOMSON in 1871 in zijn rede voor de British Association aldus aankondigde: Wij zijn niet zonder hoop dat het absoluut gewicht der atomen te eeniger dage zal gevonden worden, niet alleen het betrekkelijk gewicht der verschillende atomen — maar het aantal, dat in een bepaald gedeelte van een stof aanwezig is; dat de vorm en de bewegingen en de afstanden, waarop zij van elkander liggen, zullen bekend zijn; dat de bewegingen, waardoor zij warmte, electriciteit en licht voortbrengen, door meetkundige diagrammen zullen kunnen worden opgehelderd. Dan zal de beweging der planeten en de muziek der sferen voor een poos vergeten worden in de bewondering voor het fijn en kunstig weefsel, dat door de banen dier onzichtbare atomen wordt gevormd.

STELLINGEN.

AT THE

STELLINGEN.

I.

Er is geen onderscheid in het wezen der gassen, dampen en vloeistoffen. Zij zijn niet alleen slechts verschillende vormen voor de stof in een zelfden aggregaatstoestand; maar er is zelfs geen grens aan te wijzen, waar de eene toestand begint en de andere ophoudt.

II.

Luchtthermometers, waarbij het daarin bevatte gas zich uitzet, mogen niet tot het meten der temperatuur dienen.

III.

De verwachting, welke o. a. REGNAULT uitspreekt, dat boven zekeren graad van verdichting waterstof in den zelfden zin als de andere gassen afwijking van de wet van BOYLE zal vertoonen, is onjuist.

IV.

Voor elke stof bestaat er een temperatuur (kritische temperatuur), waarboven zij een permanent gas^{is}; zoodat dus het aantal der permanente gassen bij hooge temperaturen grooter is dan bij lagere.

V.

De strijd of de zon een gas of een vloeistof is, wordt geheel beheerscht door de vraag: verkeeren de stoffen op de zon boven of beneden de kritische temperatuur?

VI.

De spanning van den verzadigden damp van een zelfde vloeistof is een veranderlijke grootheid. Zij hangt o. a. af van de gedaante van de oppervlakte der vloeistof en van den aard der wanden van het vat, waarin de damp aanwezig is.

VII.

Ook gassen en dampen bezitten de zoogenoemde oppervlakte-spanning, en moeten dus vatbaar zijn voor capillaire verschijnselen.

VIII.

De stelling van VAN DER MENSBRUGGHE, dat uit een oververzadigde gasoplossing gas vrij zal worden, telkens als de oplossing in aanraking gebracht wordt met een stof, die kleinere oppervlakte-spanning heeft dan de oplossing, is niet algemeen waar.

IX.

De definitie van THOMSON voor de absolute temperatuur is wel de meest rationeële; de aldus bepaalde temperatuur is evenwel geen andere, dan die door luchtthermometers wordt aangegeven. /u

X.

De hypothese van MAYER, waarbij het voortduren der zonne-warmte toegeschreven wordt aan den val van meteoren, is onhoudbaar.

XI.

Het bestaan der veelvoudige spectra van een zelfde stof wordt steeds meer en meer onwaarschijnlijk.

XII.

Water is geen electrolyt.

XIII.

MnO_2 is een basisch oxyde.

XIV.

De meest natuurlijke definitie voor de eenheid van massa is die, welke daarvoor aanwijst de hoeveelheid stof, bijv. water, bij bepaalde temperatuur en onder bepaalden druk, bevat in een bepaald volume, bijv. een liter. De meest natuurlijke eenheid van kracht is die kracht, welke aan die eenheid van massa een versnelling geeft gelijk aan de eenheid van lengte. (?)

XV.

Als de sterkten van gelijksoortige prikkels een meetkunstige reeks vormen, zullen de sterkten der daardoor teweeggebrachte indrukken een rekenkunstige reeks vormen. (Wet van WEBER).

XVI.

It is inconceivable that inanimate brute matter should, without the mediation of something else, which is not material, operate upon, and affect other matter without mutual contact; as it must do, if gravitation, in the sense of Epicurus, be essential and inherent in it.

NEWTON.

XVII.

Nevels bestaan niet uit dampblaasjes.

XVIII.

POINSOT overdrijft, als hij zegt: „La vraie méthode n'est que cet heureux mélange de l'analyse et de la synthèse, où le calcul n'est employé que comme un instrument: instrument précieux et nécessaire sans doute, parce qu'il assure et facilite notre marche, mais qui n'a par lui-même aucune vertu propre.”

XIX.

Het standvastig voorkomen van bepaalde anorganische stoffen in plantendeelen is geen bewijs, dat zij voor den groei dier deelen nuttig of noodzakelijk zijn.

VERBETERINGEN.

Bl. 13 regel 4 v. o. dien *lees* die

„ 29 „ 3 „ „ is het Integraalteeken vergeten

„ 30 „ 1 v. b. $\cos. \delta = -$ *lees* $\cos. \delta = \frac{z}{r}$

„ 30 „ 18 „ „ $\frac{1}{2} -$ „ $-\frac{1}{2}$

„ 37 „ 15 „ „ op „ of

„ 45 „ 2 v. o. verban „ verband

„ 51 „ 16 v. b. van bol „ van een bol

